



universität
wien

MASTERARBEIT / MASTER'S THESIS

Titel der Masterarbeit / Title of the Master's Thesis

„Einfluss natürlicher Antioxidantien auf die Lipidoxidation in
Saat, Presskuchen und Öl von Lein, Hanf und Distel“

verfasst von / submitted by

Larissa Woschitz, BSc

angestrebter akademischer Grad / in partial fulfilment of the requirements for the degree of
Master of Science (MSc)

Wien, 2019 / Vienna 2019

Studienkennzahl lt. Studienblatt /
degree programme code as it appears on
the student record sheet:

A 066 838

Studienrichtung lt. Studienblatt /
degree programme as it appears on
the student record sheet:

Masterstudium Ernährungswissenschaften

Betreut von / Supervisor:

Ass.-Prof. Mag. Dr. Marc Pignitter

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Frau Univ.-Prof. Mag. Dr. Veronika Somoza für die Möglichkeit bedanken, dass ich meine Masterarbeit am Institut für Physiologische Chemie durchführen durfte.

Ich bedanke mich ebenfalls bei Familie Hoffmann von der Hagenthaler Ölmanufaktur für die Bereitstellung des Probenmaterials und die Förderung dieser Arbeit. Danke auch der FFG für die Förderung dieses Projektes (FFG 861530).

Mein besonderer Dank gilt Herrn Ass.-Prof. Mag. Dr. Marc Pignitter für die Betreuung und Unterstützung während meiner Masterarbeit. Danke für die Bereitstellung des spannenden Themas sowie für die wertvollen Ratschläge während dieser sehr lehrreichen Zeit.

Des Weiteren möchte ich mich bei Sarah Franziska Frühwirth bedanken. Danke, dass ich bei allen Fragen zu dir kommen konnte und du dir immer Zeit für mich genommen hast. Außerdem möchte ich allen Kolleginnen und Kollegen der Arbeitsgruppe des Institutes für die gute Zusammenarbeit, die vielen interessanten Gespräche und das nette Arbeitsklima danken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir durch ihre finanzielle Unterstützung mein Studium überhaupt erst ermöglicht haben. Sie und meine Schwester Patricia waren während des Studiums und der Masterarbeit immer für mich da, wofür ich mich herzlichst bedanken möchte. Danke auch an meine Freunde, auf die ich während des Studiums immer zählen konnte.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht und die Quellen sind im Literaturverzeichnis aufgeführt.

Ich habe mich bemüht, sämtliche Inhaber der Bildrechte ausfindig zu machen und ihre Zustimmung zur Verwendung der Bilder in dieser Arbeit eingeholt. Sollte dennoch eine Urheberrechtsverletzung bekannt werden, ersuche ich um Meldung bei mir.

Wien, den 20.05.2019

Larissa Woschitz

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Eidesstattliche Erklärung	V
Inhaltsverzeichnis	VII
Abbildungsverzeichnis.....	1
Tabellenverzeichnis.....	3
Formelzeichen- und Abkürzungsverzeichnis	5
1 Einleitung und Fragestellung	7
2 Wissenschaftliche Grundlagen und Kenntnisstand	8
2.1 Produktion kaltgepresster Öle	8
2.2 Lipidoxidation.....	9
2.2.1 Autoxidation	10
2.2.2 Photooxidation	11
2.2.3 Bildung primärer und sekundärer Lipidoxidationsprodukte	12
2.2.4 Einflussfaktoren auf die Oxidationsstabilität kaltgepresster Öle während der Produktion und Lagerung	13
2.3 Antioxidantien.....	16
2.3.1 Primäre Antioxidantien	17
2.3.2 Sekundäre Antioxidantien	18
2.3.3 Vitamin E	18
2.3.4 Polyphenole.....	22
3 Zielsetzung und Hypothesen	24
4 Material und Methoden.....	26
4.1 Verwendete Chemikalien, Geräte und Verbrauchsmaterialien.....	26
4.2 Probenmaterial und Lagerbedingungen	29
4.3 Methoden	30
4.3.1 Extraktion des Öles aus Saat und Presskuchen	30

4.3.2	Bestimmung der Peroxidzahl mittels Titrimetrie.....	31
4.3.3	Extraktion von Hexanal aus Saat und Presskuchen	32
4.3.4	Quantifizierung von Hexanal mittels HS-GC/MS.....	32
4.3.5	Extraktion der Polyphenole aus Saat und Presskuchen.....	37
4.3.6	Bestimmung des Polyphenolgehaltes in Saat und Presskuchen mittels Spektralphotometer	37
4.3.7	Bestimmung des Polyphenolgehaltes in Öl mittels Spektralphotometer.....	39
4.3.8	Bestimmung des Tocopherolgehaltes mittels RP-HPLC/UV	40
4.4	Statistische Auswertung	43
5	Ergebnisse	44
5.1	Natürliche Antioxidantien in Leinöl, Leinsaat und Leinpresskuchen.....	44
5.1.1	Polyphenolgehalt	44
5.1.2	Tocopherolgehalt	44
5.2	Lipidoxidationsmarker in Leinöl, Leinsaat und Leinpresskuchen	47
5.2.1	Hexanalgehalt	47
5.2.2	Peroxidzahl.....	48
5.3	Natürliche Antioxidantien in Hanföl, Hanfsaat und Hanfpresskuchen	49
5.3.1	Polyphenolgehalt	49
5.3.2	Tocopherolgehalt	49
5.4	Lipidoxidationsmarker in Hanföl, Hanfsaat und Hanfpresskuchen	52
5.4.1	Hexanalgehalt	52
5.4.2	Peroxidzahl.....	53
5.5	Natürliche Antioxidantien in Distelöl, Distelsaat und Distelpresskuchen	54
5.5.1	Polyphenolgehalt	54
5.5.2	Tocopherolgehalt	54
5.6	Lipidoxidationsmarker in Distelöl, Distelsaat und Distelpresskuchen.....	57
5.6.1	Hexanalgehalt	57

5.6.2	Peroxidzahl	58
5.7	Korrelation zwischen Polyphenolgehalt und Peroxidzahl in Saat, Presskuchen und Öl.....	58
6	Diskussion	60
6.1	Polyphenolgehalt entlang der Produktionskette kaltgepresster Öle	60
6.2	Tocopherolgehalt entlang der Produktionskette kaltgepresster Öle	63
6.3	Lipidoxidationsmarker in Saat, Presskuchen und Öl.....	69
6.3.1	Peroxidzahl	69
6.3.2	Hexanalgehalt.....	70
7	Schlussbetrachtung.....	71
8	Zusammenfassung	73
9	Abstract.....	75
10	Referenzen	77
11	Anhang.....	87

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Produktionsschema von kaltgepressten Ölen	8
Abbildung 2: Mechanismus der Autoxidation	10
Abbildung 3: Zeitlicher Ablauf der Bildung von primären und sekundären Oxidationsprodukten während der Lipidoxidation	12
Abbildung 4: Strategien zur Verbesserung der oxidativen Stabilität während der Produktion von kaltgepressten Ölen	15
Abbildung 5: Chemische Struktur der Tocopherol und Tocotrienole	19
Abbildung 6: Ablauf der γ -Tocopherol-Antioxidationsreaktion.....	21
Abbildung 7: Chemische Struktur der Polyphenole	22
Abbildung 8: Repräsentatives Chromatogramm der Fragmentionen von D12-Hexanal (m/z 80) und Hexanal (m/z 72) in Ölsaaten und Presskuchen	34
Abbildung 9: Fragmentierungsmuster von Hexanal	35
Abbildung 10: Isotopen-Verdünnungsreihe für die Hexanal-Bestimmung.....	35
Abbildung 11: Standardgerade der Gallussäure	38
Abbildung 12: Kalibriergeraden der Tocopherol-Homologe	42
Abbildung 13: Polyphenolgehalt in Leinsaat, -presskuchen und -öl.....	44
Abbildung 14: α -Tocopherolgehalt in Leinsaat, -presskuchen und -öl	45
Abbildung 15: γ -Tocopherolgehalt in Leinsaat, -presskuchen und -öl.....	45
Abbildung 16: δ -Tocopherolgehalt in Leinsaat, -presskuchen und -öl	46
Abbildung 17: Gesamttocopherolgehalt in Leinsaat, -presskuchen und -öl.....	47
Abbildung 18: Hexanalgehalt in Leinsaat, -presskuchen und -öl.....	47
Abbildung 19: Peroxidzahl von Leinsaat, -presskuchen und -öl	48
Abbildung 20: Polyphenolgehalt in Hanfsaat, -presskuchen und -öl.....	49
Abbildung 21: α -Tocopherolgehalt in Hanfsaat, -presskuchen und -öl	50
Abbildung 22: γ -Tocopherolgehalt in Hanfsaat, -presskuchen und -öl.....	50
Abbildung 23: δ -Tocopherolgehalt in Hanfsaat, -presskuchen und -öl	51

Abbildung 24: Gesamttocopherolgehalt in Hanfsaat, -presskuchen und -öl	52
Abbildung 25: Hexanalgehalt in Hanfsaat, -presskuchen und -öl	52
Abbildung 26: Peroxidzahl von Hanfsaat, -presskuchen und -öl.....	53
Abbildung 27: Polyphenolgehalt in Distelsaat, -presskuchen und -öl.....	54
Abbildung 28: α -Tocopherolgehalt in Distelsaat, -presskuchen und -öl	55
Abbildung 29: γ -Tocopherolgehalt in Distelsaat, -presskuchen und -öl.....	55
Abbildung 30: δ -Tocopherolgehalt in Distelsaat, -presskuchen und -öl	56
Abbildung 31: Gesamttocopherolgehalt in Distelsaat, -presskuchen und -öl.....	57
Abbildung 32: Hexanalgehalt in Distelsaat, -presskuchen und -öl	57
Abbildung 33: Peroxidzahl von Hanfsaat, -presskuchen und -öl.....	58
Abbildung 34: Korrelation zwischen Polyphenolgehalt und Peroxidzahl in Saat (A), Presskuchen (B) und Öl (C)	59

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ausgewählte Arten und Sorten der Saaten.....	29
Tabelle 2: Einstellungen der Ölpresse.....	29
Tabelle 3: Ölgewinnung nach Lösungsmittlextraktion.....	30
Tabelle 4: Bedingungen der GC/MS-Anlage.....	33
Tabelle 5: Verlauf des Temperaturgradienten bei der Hexanal-Bestimmung.....	33
Tabelle 6: Responsefaktor von Öl, Saat und Presskuchen.....	36
Tabelle 7: Nachweis- und Quantifizierungsgrenze von Hexanal.....	36
Tabelle 8: Bedingungen des RP-HPLC/UV-Systems	41
Tabelle 9: Gradientenverlauf der mobilen Phase	41
Tabelle 10: Wiederfindungsrate für die Tocopherolbestimmung	42
Tabelle 11: Nachweis- und Quantifizierungsgrenze der Tocopherole.....	43
Tabelle 12: α -, γ - und δ -Tocopherol [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] in Leinsaat.....	87
Tabelle 13: α -, γ - und δ -Tocopherol [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] in Leinpresskuchen	88
Tabelle 14: α -, γ - und δ -Tocopherol [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] in Leinöl.....	89
Tabelle 15: Gesamttocopherole [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] in Leinsaat, Leinpresskuchen und Leinöl	89
Tabelle 16: α -, γ - und δ -Tocopherol [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] in Hanfsaat.....	90
Tabelle 17: α -, γ - und δ -Tocopherol [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] in Hanfpresskuchen	90
Tabelle 18: α -, γ - und δ -Tocopherol [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] in Hanföl.....	91
Tabelle 19: Gesamttocopherole [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] in Hanfsaat, Hanfpresskuchen und Hanföl	91
Tabelle 20: α -, γ - und δ -Tocopherol [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] in Distelsaat	92
Tabelle 21: α -, γ - und δ -Tocopherol [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] in Distelpresskuchen.....	92
Tabelle 22: α -, γ - und δ -Tocopherol [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] in Distelöl	93
Tabelle 23: Gesamttocopherole [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] in Distelsaat, Distelpresskuchen und Distelöl.....	93
Tabelle 24: Polyphenolgehalt [mg GAE/100 g Saat] in Leinsaat, Leinpresskuchen und Leinöl ..	94
Tabelle 25: Polyphenolgehalt [mg GAE/100 g Saat] in Hanfsaat, Hanfpresskuchen und Hanföl	95

Tabelle 26: Polyphenolgehalt [mg GAE/100 g Saat] in Distelsaat, Distelpresskuchen und Distelöl 96

Tabelle 27: Peroxidzahl [mEq O₂/kg Öl] von Leinsaat, Leinpresskuchen und Leinöl..... 96

Tabelle 28: Peroxidzahl [mEq O₂/kg Öl] von Hanfsaat, Hanfpresskuchen und Hanföl..... 97

Tabelle 29: Peroxidzahl [mEq O₂/kg Öl] von Distelpresskuchen und Distelöl 97

Tabelle 30: Hexanalgehalt [µg/ml Öl] in Leinsaat, Leinpresskuchen und Leinöl 98

Tabelle 31: Hexanalgehalt [µg/ml Öl] von Hanfsaat, Hanfpresskuchen und Hanföl..... 99

Tabelle 32: Hexanalgehalt [µg/ml Öl] von Distelsaat, Distelpresskuchen und Distelöl 100

Formelzeichen- und Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ANOVA	einfaktorische Varianzanalyse (<i>analysis of variance</i>)
AUC	Fläche unter der Kurve (<i>area under the curve</i>)
BHA	Butylhydroxyanisol
BHT	Butylhydroxytoluol
CAE	Kaffeensäureequivalent (<i>caffeic acid equivalent</i>)
DAD	Diodenarray-Detektor
bidest.	bidestilliert
GAE	Gallussäureequivalent (<i>gallic acid equivalent</i>)
GC	Gaschromatographie
GC/MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (<i>high performance liquid chromatography</i>)
HS	Kopfraum (<i>headspace</i>)
HS-SPME	Kopfraum-Festphasenmikroextraktion (<i>headspace-solid phase microextraction</i>)
LOD	Nachweisgrenze (<i>limit of detection</i>)
LOQ	Quantifizierungsgrenze (<i>limit of quantitation</i>)
mAU	Milliabsorptionseinheiten (<i>milli absorbance units</i>)
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
ml	Milliliter
n	Biologische Replikate
n.a.	nicht verfügbar (<i>not available</i>)
p	Signifikanzniveau
PET	Polyethylenterephthalat
POZ	Peroxidzahl

RP	Umkehrphase (<i>reversed phase</i>)
rpm	Umdrehungen pro Minute (<i>revolutions per minute</i>)
SD	Standardabweichung
UV	ultraviolett
WFR	Wiederfindungsrate

1 Einleitung und Fragestellung

Im Laufe der letzten Jahre ist das Interesse für kaltgepresste Öle immer mehr gestiegen, da viele Konsumenten die positiven ernährungsphysiologischen Eigenschaften gegenüber raffinierten Ölen schätzen (Siger et al., 2008). Von kaltgepressten Ölen spricht man, wenn die Öle durch die Kaltpressung von Saaten, Nüssen oder Früchten (Makała, 2015) mittels einer Schneckenpresse oder einer hydraulischen Presse extrahiert werden (Teh und Birch, 2013). Außerdem steigt das Verlangen nach natürlichen und sicheren Produkten. Da die Kaltpressung keine Lösungsmittelbehandlung beinhaltet, können diese Eigenschaften sichergestellt werden. Des Weiteren ist der Prozess der Kaltpressung relativ leicht anwendbar, ökologisch und benötigt nicht viel Energie (Siger et al., 2008).

Kaltgepresste Öle beinhalten viele wertvolle bioaktive Inhaltsstoffe. Dazu zählen ungesättigte Fettsäuren sowie natürliche Antioxidantien wie Tocopherole und Polyphenole (Prescha et al., 2014; Teh und Birch, 2013). Auf der einen Seite sind die kaltgepressten Öle durch den hohen Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren anfällig für die Lipidoxidation (Parker et al., 2003; Teh und Birch, 2013), auf der anderen Seite können die natürlichen Antioxidantien wiederum die Öle vor Oxidation schützen (Choe und Min, 2009). Durch die Lipidoxidation von Lebensmitteln entstehen sekundäre, potentiell toxische Verbindungen, was zu negativen Geschmacks- und Geruchsveränderungen führt und somit die Lebensmittelqualität und -sicherheit vermindern kann (Yanishlieva et al., 2006; Yanishlieva und Marinova, 2001). Antioxidantien können die Lipidoxidation schon in geringen Konzentrationen verzögern oder inhibieren, indem sie z.B. freie Radikale fangen (Choe und Min, 2009). Daher ist es von großem Interesse, eine möglichst hohe Konzentration natürlicher Antioxidantien in kaltgepressten Ölen zu erzielen. Dadurch kann die Qualität und die Lagerstabilität und somit auch die Sicherheit dieser Lebensmittel verbessert werden (Yanishlieva et al., 2006).

Hauptstudienziel war die Analyse natürlicher Antioxidantien in Ölsaaten, dem kaltgepressten Öl dieser Saaten und dem Presskuchen, welcher nach der Pressung übrigbleibt. Durch die Analysen von Tocopherolen und Polyphenolen konnte die oxidative Stabilität und das Verhalten dieser Antioxidantien entlang der Produktionskette von kaltgepressten Ölen beurteilt werden. Außerdem wurde der Oxidationsstatus der Saaten, Öle und Presskuchen anhand von Lipidoxidationsmarkern untersucht. Dazu wurde die Peroxidzahl und die Konzentration des sekundären Lipidoxidationsmarkers Hexanal analysiert.

2 Wissenschaftliche Grundlagen und Kenntnisstand

2.1 Produktion kaltgepresster Öle

Die Herstellung von Pflanzenölen erfolgt durch mechanische Kalt- oder Warmpressung. Nach diesem ersten Schritt folgt oft eine Lösungsmittelextraktion um die Ölausbeute zu erhöhen (Savoire et al., 2012). Kaltgepresste Öle können aus Ölsaaten (z.B. Lein, Raps, Distel, Kürbis), Früchten (z.B. Pflaumen), Nüssen (z.B. Walnuss) und Keimen (z.B. Weizenkeim) hergestellt werden (Makała, 2015). Laut Codex Alimentarius (2012) werden sie ohne Wärmezufuhr und nur durch mechanische Verfahren gepresst. Kaltgepresste Öle sind nicht raffiniert, daher werden weitere Verarbeitungsschritte wie Entschleimung, Entsäuerung, Bleichung, Desodorierung und Fraktionierung nicht angewendet. Nach der Pressung können sie mittels Filtration, Sedimentation oder Zentrifugation gereinigt werden. Die Rohware und das Öl dürfen jedoch durch Rösten, Waschen und Dämpfen vor- bzw. nachbehandelt werden.

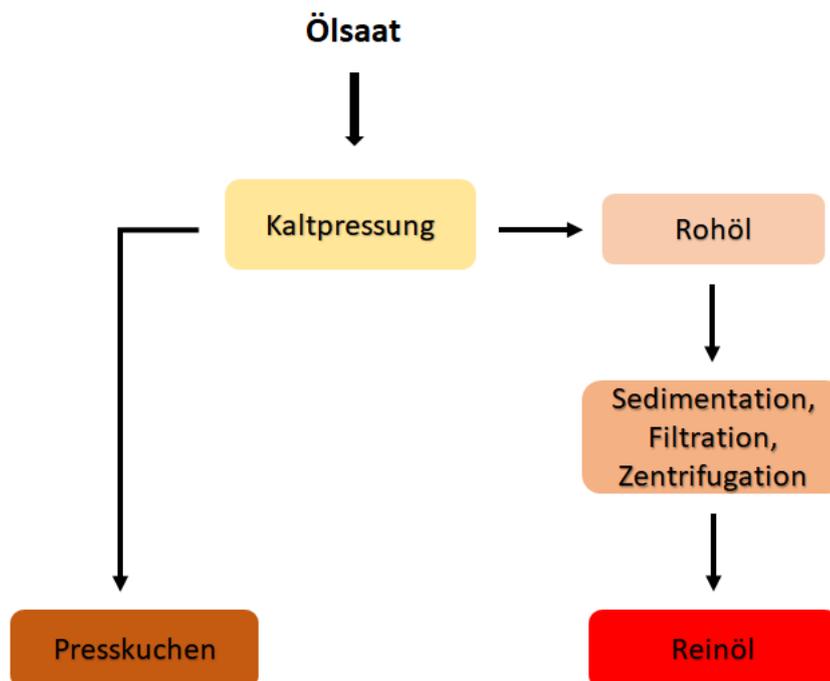


Abbildung 1: Produktionsschema von kaltgepressten Ölen

Vor der Pressung kann die Saat zerkleinert werden, dadurch wird die Struktur und Schale der Saat zerstört und das Öl kann mit einer Stempelpresse besser extrahiert werden. Außerdem kann eine Konditionierung der Saat ebenfalls positive Auswirkungen auf die Ölgewinnung mit einer Stempelpresse haben. Dabei werden die Samen erhitzt und ein idealer Feuchtigkeitsgehalt hergestellt (Makała, 2015). Heutzutage werden für die Produktion von kaltgepressten Ölen

hauptsächlich Schneckenpressen verwendet wodurch die Notwendigkeit der Saatzerkleinerung und -konditionierung entfällt. Sie bestehen aus einer horizontalen oder vertikalen Schnecke, welche im Schneckenzyylinder rotiert und somit die Saat weiterbefördert und Druck aufbaut. Schnecke und Zylinder sind zur Auslassöffnung kegelförmig, dadurch kann der Druck auf die Saat erhöht werden (Bogaert et al., 2018; Savoire et al., 2012). Verschiedene Parameter während der Pressung, wie Drehzahl, Temperatur und Druck können einen Einfluss auf den Ölgewinn und die Presskapazität haben (Savoire et al., 2012). Nach dem Pressen werden die Öle verpackt. Dazu werden Materialien wie Glasflaschen, Polyethylenterephthalat (PET) oder Polyvinylchlorid (PVC) Plastikflaschen und Weißblechdosen verwendet (Robertson, 2012).

Vorteile kaltgepresster Öle gegenüber raffinierten Ölen sind die ernährungsphysiologischen Eigenschaften. Kaltgepresste Öle können einen höheren Gehalt an Antioxidantien und bioaktiven Substanzen haben (Kostadinovic-Velickovska und Mitrev, 2013). Der Gehalt an Carotinoiden, Vitamin A, Vitamin E, Phytosterolen und Polyphenolen ist in kaltgepressten Ölen sehr hoch (Kostadinovic-Velickovska und Mitrev, 2013; Teh und Birch, 2013). Durch Warmpressung und Lösungsmittlextraktion können zwar höhere Ölgewinne erzielt werden, bei der anschließenden Raffination werden jedoch wichtige Inhaltsstoffe wie Tocopherole, Phenole und Carotinoide entfernt (Matthäus, 2012). Der hohe Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren (PUFA) resultiert in einer geringen Hitzestabilität der kaltgepressten Öle. Diese sollten daher nicht zum Braten und Kochen verwendet werden, da es zu negativen Geruchs- und Geschmacksveränderungen kommen kann. In dieser Hinsicht haben raffinierte Öle daher einen Vorteil gegenüber kaltgepressten Ölen (Prescha et al., 2014).

2.2 Lipidoxidation

Durch den Verderb von Lebensmitteln können essentielle Nährstoffe verloren gehen, außerdem werden toxische Stoffe gebildet und es kommt zu negativen Geschmacksveränderungen. Die Lipidoxidation wird von verschiedenen Faktoren wie Licht, Hitze, Zusammensetzung der Fettsäuren, Sauerstoff sowie unterschiedlichen Verbindungen z.B. Metallen, Phospholipiden, freie Fettsäuren, Mono- und Diacylglycerolen und Antioxidantien beeinflusst (Choe und Min, 2006). Für die Oxidation von Fetten und Ölen während der Produktion, Lagerung und Verarbeitung sind unterschiedliche chemische Mechanismen verantwortlich. Dabei können zwei Arten von Sauerstoff, nämlich der atmosphärische Triplett-Sauerstoff $^3\text{O}_2$ und der Singulett-Sauerstoff $^1\text{O}_2$ mit den Lipiden reagieren. $^3\text{O}_2$ hat radikale Eigenschaften und reagiert mit radikalen Stoffen, was zu einer Autoxidation führt. Der nicht radikale, elektrophile $^1\text{O}_2$ reagiert

mit den elektronenreichen ungesättigten Fetten. Diese Art der Oxidation wird als Photooxidation bezeichnet (Choe und Min, 2009). Nach der Induktionsphase steigt die Reaktionsgeschwindigkeit der Lipidoxidation und gleichzeitig steigt auch die Sauerstoffaufnahme sowie die Ranzigkeit an. Die Konzentration der Peroxide fällt, nachdem ein Maximum erreicht wurde, wieder ab. Parallel dazu steigt die Konzentration flüchtiger Produkte (z.B. Carbonylverbindungen) und Polymere an (Belitz et al., 2008). Die Oxidation von Fetten kann auch durch Enzyme in der Saat, wie der Lipoxygenase, erfolgen. Sie katalysiert die Oxidation von ungesättigten Fettsäuren und von Lipiden mit einer 1-cis,4-cis-Pentadien-Struktur. Durch die enzymatische Oxidation entstehen Hydroperoxide, welche zu sekundären Oxidationsprodukten abgebaut werden können (Choe und Min, 2009; Wang und Hammond, 2010).

2.2.1 Autoxidation

Sauerstoff reagiert mit organischen Verbindungen, um Hydroperoxide und andere, sauerstoffreiche Verbindungen zu bilden. Die Autoxidation ist eine Radikalkettenreaktion, welche in drei Stufen, der Initiation, der Propagation und der Termination abläuft (Frankel, 1980). Diese Reaktionen sind in Abbildung 2 veranschaulicht.

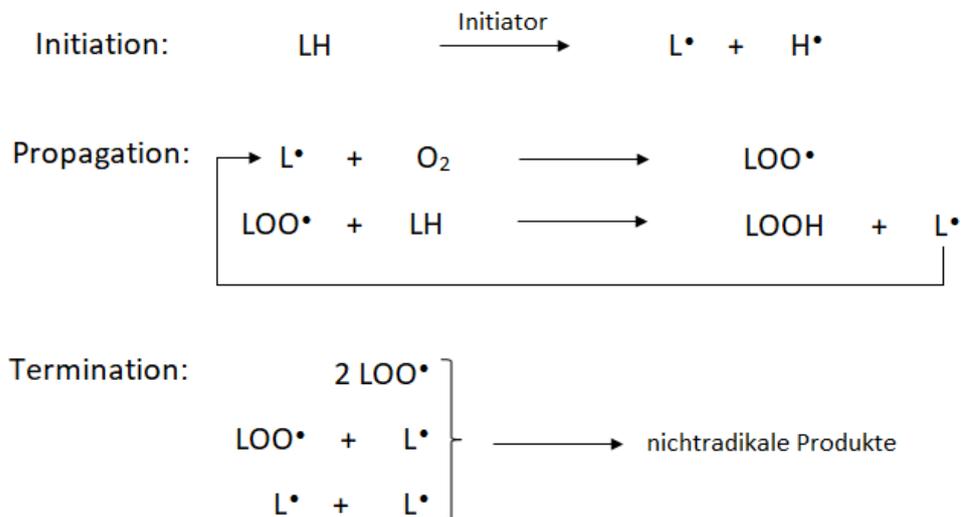


Abbildung 2: Mechanismus der Autoxidation (mod. nach Shahidi und Zhong, 2005)

Initiation

Die Lipidoxidation läuft thermodynamisch nicht spontan ab und benötigt daher einen Initiator, um die Kettenreaktion zu starten. Als Initiatoren können freie Radikale, Metalle, Enzyme oder Pigmente dienen (Schaich et al., 2013). Im Zuge der Initiation wird ein Wasserstoffatom der Fettsäure oder des Acylglycerols entfernt und dadurch entsteht die

radikale Form dieser Verbindungen (siehe Abbildung 2). Hitze, UV-Licht und sichtbares Licht können die Bildung dieser radikalen Formen von Fettsäuren und Acylglycerol beschleunigen. Die Energie, die zur Abspaltung des Wasserstoffatoms benötigt wird, hängt von der Stellung im Molekül ab. Wasserstoffatome, die sich in Allylstellung zwischen zwei Doppelbindungen befinden, können relativ leicht entfernt werden (Choe und Min, 2006).

Propagation

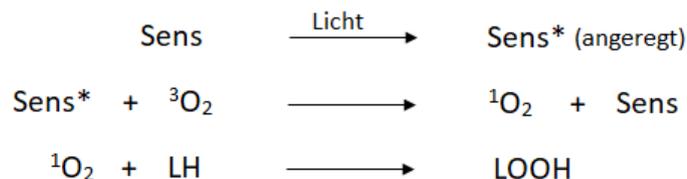
Im Anschluss der Initiation reagiert das Alkylradikal mit dem $^3\text{O}_2$ und formt ein reaktives Peroxylradikal. Dieses Radikal spaltet in weiterer Folge ein Wasserstoffatom von einem benachbarten Lipidmolekül ab, reagiert mit diesem und bildet ein Hydroperoxid sowie weitere Alkylradikale. Durch diese Reaktionen wird die Kettenreaktion katalysiert (Choe und Min, 2006). Die Kettenreaktion läuft so lange, bis keine Wasserstoffatome mehr zur Verfügung stehen oder die Kette unterbrochen wird (Schaich et al., 2013).

Termination

Wenn zwei Radikale miteinander reagieren, kommt es zur Entstehung von nicht radikalen Verbindungen und die Reaktion wird beendet (Choe und Min, 2006).

2.2.2 Photooxidation

Ein weiterer Mechanismus der Lipidoxidation, die Photooxidation, wird durch die Anwesenheit von Licht und Photosensibilisatoren (z.B. Chlorophyll) initiiert. Dabei absorbiert der Photosensibilisator (Sens) das sichtbare Licht und wird in einen höheren Energiezustand versetzt. Der Triplett-Sauerstoff wird durch die Energie des angeregten Sensibilisators (Sens*) in den sehr reaktiven Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) überführt (Frankel, 1984; Schaich et al., 2013). Das sensibilisierte Molekül geht anschließend wieder in den Grundzustand über. Der elektrophile Singulett-Sauerstoff kann ohne Bildung von Alkylradikalen direkt mit der Doppelbindung reagieren und Hydroperoxide produzieren. So können sowohl konjugierte als auch nicht-konjugierte Hydroperoxide gebildet werden (Choe und Min, 2006).



Lineolat reagiert 1500 Mal schneller mit dem Singulett-Sauerstoff, als mit dem Triplett-Sauerstoff (Frankel, 1984). Auf der anderen Seite können durch die Reaktion der

Photosensibilisatoren mit den Wasserstoffmolekülen oder Elektronen des Substrates freie Radikale gebildet werden. Über welchen der beiden Wege (Bildung freier Radikale oder Singulett-Sauerstoff) die Photooxidation abläuft, hängt von der Art des Sensibilisators sowie des Substrates und der Sauerstoff- bzw. Substratkonzentration ab (Choe und Min, 2006). Einer der bekanntesten Photosensibilisatoren ist Chlorophyll, welches beide Wege der Lipidoxidation induzieren kann (Schaich et al., 2013).

2.2.3 Bildung primärer und sekundärer Lipidoxidationsprodukte

Während der Initiation und Propagation werden Hydroperoxide gebildet, welche bei Raumtemperatur und Abwesenheit von Metallen relativ stabil sind. Diese primären Oxidationsprodukte zerfallen jedoch bei höheren Temperaturen und Anwesenheit von Metallen und bilden verschiedene flüchtige und nicht-flüchtige sekundäre Oxidationsprodukte (Abbildung 3) (Choe und Min, 2006; Paquette et al., 1985).

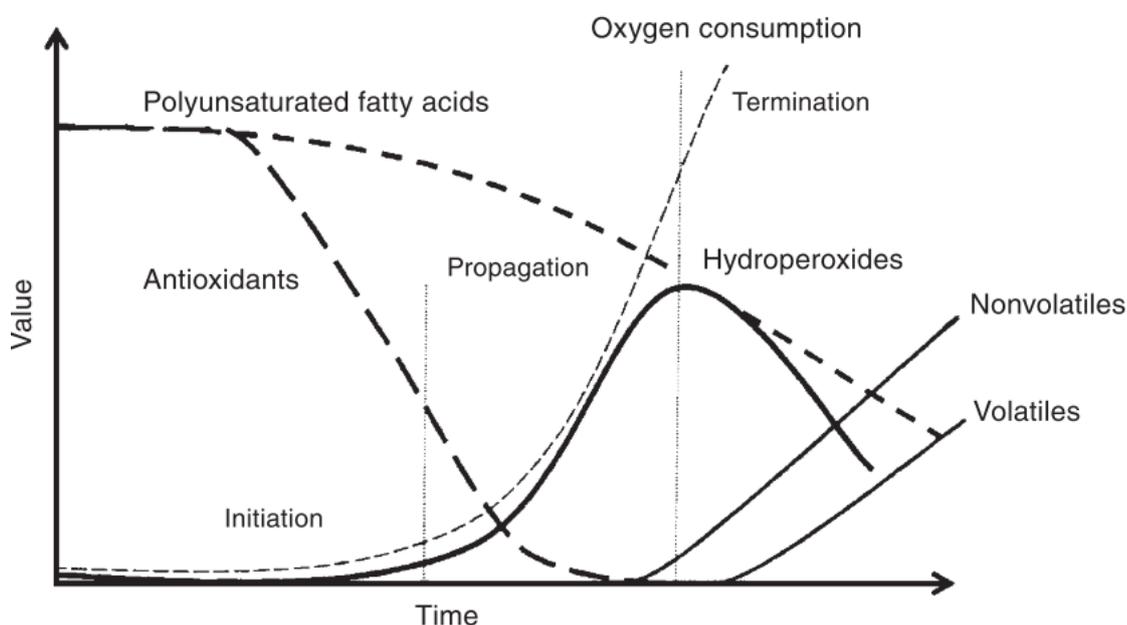


Abbildung 3: Zeitlicher Ablauf der Bildung von primären und sekundären Oxidationsprodukten während der Lipidoxidation (Pignitter und Somoza, 2012)

Der Zerfall der Hydroperoxide führt zur Bildung von Alkoxyradikalen und in weitere Folge werden sekundäre Oxidationsprodukte wie z.B. Aldehyde, Ketone, Alkohole, Kohlenwasserstoffe, Ester, Furane und Lactone gebildet (Frankel, 1984). Die meisten dieser Abbauprodukte sind für das Fehl aroma („off-flavour“) der oxidierten Speiseöle verantwortlich

(Choe und Min, 2006; Frankel, 1984). Aldehyde als sekundäre Lipidoxidationsprodukte sind ein guter Indikator für die Lipidoxidation in Lebensmitteln. Ein bedeutendes Aldehyd ist das flüchtige Hexanal, welches ein Abbauprodukt der Linolsäure ist (Shahidi, 2001).

2.2.4 Einflussfaktoren auf die Oxidationsstabilität kaltgepresster Öle während der Produktion und Lagerung

Die Oxidation von Ölen wird durch viele verschiedene Faktoren, welche miteinander wechselwirken, beeinflusst. Das Fettsäuremuster, Produktionsverfahren, Temperatur, Licht, Sauerstoff sowie die Konzentration von Antioxidantien und oxidationsfördernde Substanzen zählen zu diesen Faktoren (Choe und Min, 2006). Generell sind Öle, welche reich an ungesättigten Fettsäuren sind, anfälliger für eine Lipidoxidation. Je mehr Doppelbindungen die Fettsäuren besitzen, desto mehr nimmt die Empfindlichkeit gegenüber einer Oxidation zu (C18:1 > C18:2 > C18:3) (Schaich et al., 2013). Tan et al. (2002) konnten im Rahmen ihrer Studie zeigen, dass Soja-, Traubenkern-, Distel- und Sonnenblumenöle, welche reich an ungesättigten Fettsäuren sind, eine signifikant ($p < 0,05$) kürzere Induktionsphase als Kokosöl oder Palmöl aufweisen. Parker et al. (2003) untersuchten das Fettsäuremuster sowie die oxidative Stabilität von unterschiedlichen kaltgepressten Ölen. Sie kamen zum Ergebnis, dass Kümmelöl, welches einen relativ hohen Gehalt an gesättigten Fettsäuren und einen niedrigen Gehalt an Omega-3 Fettsäuren aufweist, stabiler als die restlichen untersuchten linolensäurereichen Öle, wie Hanföl und Cranberrysamenöl, ist.

Das Produktionsverfahren kann die Oxidationsstabilität von Speiseölen ebenfalls beeinflussen. Auf der einen Seite werden durch die Raffinationsschritte einige Verbindungen (z.B. freie Fettsäuren, Metallionen und Chlorophyll), welche die Oxidation beeinflussen, entfernt. Auf der anderen Seite sind kaltgepresste Öle reich an Tocopherolen und anderen antioxidativen Verbindungen, welche die oxidative Stabilität verbessern können und während der Raffination entfernt werden (Matthäus, 2012). In einigen Studien wurde die oxidative Stabilität von Öl während der Raffination untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass nicht raffiniertes Rohöl am besten abschnitt und die oxidative Stabilität durch Verarbeitungsschritte wie die Entschleimung, Bleichung und Desodorierung, sank (Going, 1968; Jung et al., 1989; Kwon et al., 1984). Ein weiterer Schritt während der Herstellung von Ölen, welcher einen Einfluss auf die Stabilität hat, ist das Rösten. Wijesundera et al. (2008) bestätigten dies im Rahmen ihrer Studie durch Analysen von Raps- und Senföl, welche aus der gerösteten Saat gewonnen wurden. Das Rösten der Saat vor der Ölextraktion verbesserte die oxidative Stabilität der Öle. Außerdem wurden sekundäre

Oxidationsprodukte wie Propanal und Hexanal in den Ölen der gerösteten Saat signifikant langsamer gebildet als in den Ölen aus der nicht gerösteten Saat. Nach 14 Tagen erreichte der Propanalgehalt der ungerösteten Saat sein Maximum. Propanal wurde im Öl der gerösteten Saat deutlich langsamer gebildet und der Gehalt betrug nach 14 Tagen 21-48 % des Gehalts im Öl aus der ungerösteten Saat. Das gleiche Muster zeigte sich auch für Hexanal. Der Gehalt erreichte beim Öl der ungerösteten Saat sein Maximum nach 16 Tagen. Zu diesem Zeitpunkt betrug der Hexanalgehalt des Öles aus der gerösteten Saat nur 13 % des Gehalts des Öles aus der nicht gerösteten Saat. Durch das Rösten könnte die Verfügbarkeit und Extrahierbarkeit von antioxidativen Verbindungen wie z.B. von Polyphenolen verbessert werden. Es werden auch Maillard-Produkte gebildet, welche antioxidative Eigenschaften haben könnten (Wijesundera et al., 2008). Die Maillard-Reaktion ist eine Reaktion zwischen einem reduzierenden Zucker und einer Aminosäure. Dabei entstehen Amadori-Produkte, welche in weiterer Folge zu niedermolekularen und hochmolekularen Produkten abgebaut werden. Reaktive Carbonylverbindungen (Aldehyde, Ketone), welche während der Lipidoxidation entstehen können mit der Aminogruppe von Aminosäuren, Proteinen und Aminophospholipiden reagieren. Dies führt ebenfalls zu einer Bildung von nieder- und hochmolekularen Endprodukten. Diese Endprodukte könnten als Antioxidantien wirken, indem sie freie Radikale fangen, Chelate bilden und mit Carbonylverbindungen Addukte bilden. (Hidalgo und Zamora, 2017). Siger und Michalak (2015) untersuchten in ihrer Studie die oxidative Stabilität von kaltgepresstem Rapsöl, welches aus gerösteter Rapssaat gewonnen wurde. Die Saat wurde bei 140 °C, 160 °C und 180 °C für 5, 10 und 15 Minuten geröstet. Das Rösten hatte einen signifikanten Einfluss auf die Peroxidzahl. Nach sechs Monaten Lagerung wurde für das Öl der nicht gerösteten Saat eine Peroxidzahl von 12,8 mEq O₂/kg und nach 12 Monaten von 38,3 mEq O₂/kg ermittelt. Nach sechs Monaten wurden für das Öl der gerösteten Saat Peroxidzahlen zwischen 6,87 - 11,96 mEq O₂/kg ermittelt. Diese waren signifikant niedriger im Vergleich zum Öl aus der ungerösteten Saat. Nach 12 Monaten Lagerung war die Peroxidzahl fast aller Öle, welche aus den gerösteten Saaten gewonnen wurden, um 50% niedriger im Vergleich zu den Ölen der ungerösteten Saat. Durch die erhöhten Temperaturen während der Röstung der Saaten kann auch die Lipoxygenase und die Polyphenoloxidase inaktiviert werden. Dadurch kann in weiterer Folge die enzymatische Oxidation von Lipiden und Polyphenolen verhindert werden (Wang und Hammond, 2010).

Es ist von großem Interesse die oxidative Stabilität und somit die Qualität von kaltgepressten Ölen zu verbessern. Dies kann durch eine Optimierung der Produktionskette erzielt werden (Abbildung 4). Vorrangiges Ziel ist es, die Bildung oxidierter Lipide zu vermindern und den Gehalt

an Tocopherolen und Phenolen zu erhöhen. Um die Lipidoxidation zu verringern ist es wichtig oxidationsfördernde Faktoren wie Sauerstoff, Licht und hohe Temperaturen zu minimieren. Dies kann beispielsweise durch die Verwendung von Argon und einer kühlen Lagerung der Saat erzielt werden. Durch die Anwendung von Trockeneis während der Konditionierung könnte die Extrahierbarkeit von Polyphenolen verbessert werden ohne dass zusätzliche Oxidationsprodukte gebildet werden. Die Zellverbände würden bei den niedrigen Temperaturen brechen und das gasförmige CO₂ könnte sich als Schutzschicht um die gebrochene Saat legen. Durch die höhere Dichte von CO₂ im Vergleich zu O₂, ist die Saat dem atmosphärischen Sauerstoff nicht ausgesetzt (Grosshagauer et al., 2019).

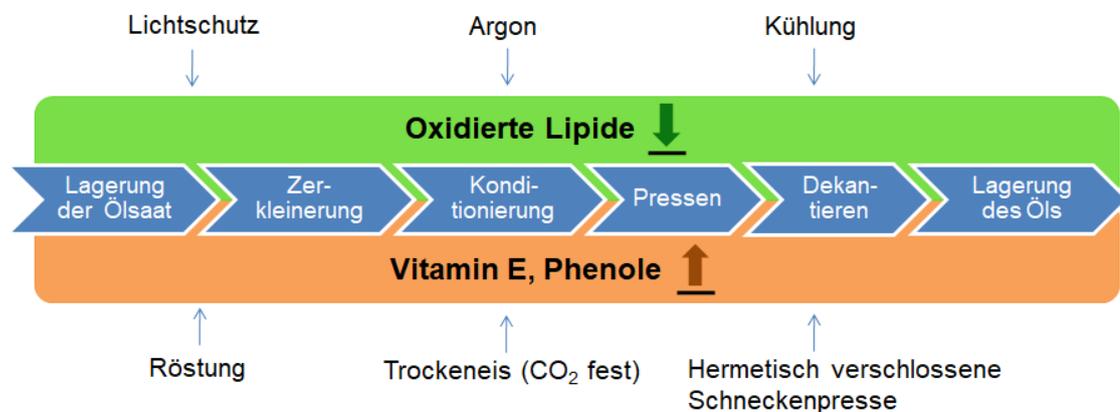


Abbildung 4: Strategien zur Verbesserung der oxidativen Stabilität während der Produktion von kaltgepressten Ölen (mod. nach Grosshagauer et al., 2019)

Die Konditionen während der Lagerung, vor allem Temperatur, Licht und die Anwesenheit von Sauerstoff, haben einen Einfluss auf die oxidative Stabilität von Ölen. Mit ansteigender Temperatur nimmt die Autoxidation und die Bildung von Lipidoxidationsprodukten zu (Choe und Min, 2006). UV-Licht kann die Abstraktion eines Wasserstoffes von einem Lipidmolekül während der Initiation katalysieren und somit die radikalische Kettenreaktion in Gang setzen. Außerdem kann sichtbares Licht die Lipidoxidation indirekt über Photosensibilisatoren initiieren (Schaich et al., 2013). Die Anwesenheit von Sauerstoff spielt eine wichtige Rolle bei der Oxidationsstabilität von Ölen. Er ist an der Bildung von Peroxylradikalen beteiligt und beeinflusst somit die Lipidoxidation (Choe und Min, 2006; Schaich et al., 2013). Wroniak und Rękas (2016) haben in ihrer Studie den Einfluss verschiedener Faktoren (Licht, Sauerstoff, Temperatur) auf kaltgepresstes Rapsöl während der Lagerung analysiert. Die Öle wurden während der 12-monatigen Lagerung in Flaschen gelagert und in zwei Gruppen eingeteilt. Die Flaschen der ersten Gruppe wurden nicht geöffnet, während die Flaschen der zweiten Gruppe einmal pro Monat geöffnet wurden und ca. 20 ml des Öles entfernt wurden. Die Proben wurden unter drei

unterschiedlichen Konditionen aufbewahrt: (a) bei Raumtemperatur (20 °C) und Tageslicht; (b) bei Raumtemperatur im Dunkeln und (c) bei 4 °C im Kühlschrank. Die oxidative Stabilität der Öle, welche bei 4 °C und in Braunglasflaschen gelagert wurden, war am besten. Hier stieg die POZ von anfänglichen 2,9 mEq O₂/kg auf 4,8 mEq O₂/kg bei den geschlossenen Flaschen und auf 11,21 mEq O₂/kg bei den geöffneten Flaschen. Bei einer Lagertemperatur von 20 °C und im Dunkeln stieg die POZ auf 6,0 mEq O₂/kg bei geschlossenen Flaschen und auf 29,6 mEq O₂/kg bei den geöffneten Flaschen. Bei der gleichen Temperatur aber unter Einfluss von Tageslicht stieg die POZ auf 5,7 mEq O₂/kg bei nicht geöffneten Flaschen und auf 28,2 mEq O₂/kg bei der Anwesenheit von Sauerstoff. Dies lässt vermuten, dass Sauerstoff einer der kritischsten Faktoren für die oxidative Stabilität von kaltgepressten Ölen ist. Öle, welche bei Raumtemperatur und Tageslicht gelagert wurden und Sauerstoff ausgesetzt waren, zeigten eine erhebliche Verschlechterung der Qualität sowie den höchsten Verlust an Tocopherolen und Phytosterolen (Wroniak und Rękas, 2016). Auf Grund der oben genannten Einflüsse während der Lagerung spielt die Verpackung von Ölen eine wichtige Rolle. Verpackungsmaterialien, welche für pflanzliche Öle verwendet werden, sind z.B. Glasflaschen, Polyethylenterephthalat (PET) oder Polyvinylchlorid (PVC) Plastikflaschen und Weißblechdosen (Robertson, 2012). Die wichtigste Eigenschaft für die Verpackung ist der Schutz des Öles vor Prooxidantien wie Licht und Sauerstoff (Sacchi et al., 2008). Kucuk und Caner (2005) untersuchten Sonnenblumenöl, welches für 9 Monate in PET oder Glasflaschen, mit oder ohne Kopfraum und im Dunkeln oder bei Licht gelagert wurde. Öl, welches im Dunkeln in Glasflaschen gelagert wurde, zeigte die beste oxidative Stabilität, gefolgt von PET-Flaschen im Dunkeln. Sonnenblumenöl, das in PET-Flaschen, bei Licht und Anwesenheit von Sauerstoff gelagert wurde, hatte die höchste POZ nach 9 Monaten. Obwohl Glasflaschen am besten abschnitten, sind PET-Flaschen ebenfalls eine adäquate Verpackung, vor allem wenn sie im Dunkeln gelagert werden. Braunflaschen und grüne Flaschen sind bevorzugte Behälter für die Verpackung von Pflanzenölen (Kucuk und Caner, 2005).

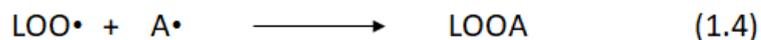
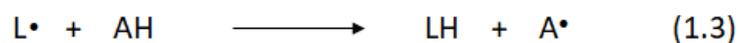
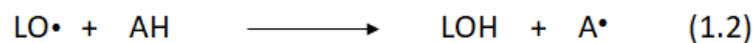
2.3 Antioxidantien

Antioxidantien können die Oxidation von Lebensmitteln verhindern, indem sie die Bildung freier Radikale hemmen, mit prooxidativen Metallen Chelate bilden oder Photosensibilisatoren und Lipoxygenase inaktivieren (Choe und Min, 2009; Schaich et al., 2013). Zu den natürlichen Antioxidantien zählen unter anderem Ascorbinsäure, Tocopherole und Carotinoide (Choe und Min, 2009). Pflanzliche Extrakte enthalten verschiedene natürliche Antioxidantien wie z.B. phenolische Verbindungen, Flavonoide (Quercetin, Myrcetin), Catechine sowie Phenolsäuren

(Rosmarinsäure, Carnosolsäure). Quellen für natürliche Antioxidantien sind Gemüse, Obst, Öle, Samen, Gewürze, Kräuter und Getreide (Yanishlieva und Marinova, 2001). Neben den natürlichen, gibt es auch synthetische Antioxidantien wie Butylhydroxyanisol (BHA), Butylhydroxytoluol (BHT) und Gallate (Kahl und Kappus, 1993). Auf der einen Seite sind synthetische Antioxidantien günstiger, auf der anderen Seite werden die natürlichen Antioxidantien häufig wegen ihrer Sicherheit und der höheren Verbraucherakzeptanz bevorzugt. Rosmarinextrakt wird zum Beispiel als natürliches Antioxidans in der Lebensmittelindustrie verwendet (Yanishlieva et al., 2006; Yanishlieva und Marinova, 2001). Antioxidantien können anhand ihres Wirkungsmechanismus in primäre und sekundäre Antioxidantien eingeteilt werden (Elias und Decker, 2017).

2.3.1 Primäre Antioxidantien

Die primären Antioxidantien reagieren mit den Alkyl- und Peroxylradikalen, indem sie als Wasserstoffdonatoren für diese Verbindungen agieren. Dabei entstehen reaktionsträge und stabilere Lipidderivate und die Antioxidantien werden selbst zu einem Radikal (Reaktion 1.1-1.3). Die Reaktivität dieser Radikale mit den Lipiden ist gering und dadurch können sie die Propagation unterbrechen. Die Reaktionsträgheit beruht auf der Stabilität des Radikals, welche durch die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons erreicht wird. In weiterer Folge kann das Antioxidans-Radikal mit anderen Fettsäureradikalen reagieren (Reaktion 1.4 und 1.5). Außerdem kann es mit einem weiteren Antioxidans-Radikal reagieren und zu einer nicht-radikalischen Verbindung dimerisieren (Reaktion 1.6) (Elias und Decker, 2017).



Synthetische Antioxidantien wie BHT, BHA, TBHQ und Propylgallate werden häufig als primäre Antioxidantien eingesetzt, um freie Radikale zu fangen und somit die Oxidation zu verhindern (Shahidi, 2015). Unter den natürlichen Antioxidantien fungieren die Tocopherole als gute Radikalfänger bei oxidativen Prozessen (Choe und Min, 2009).

2.3.2 Sekundäre Antioxidantien

Sekundäre Antioxidantien reduzieren die Oxidationsrate durch unterschiedliche Mechanismen. (Gordon, 1990). Einige sekundäre Antioxidantien wie zum Beispiel Ethylendiamintetraessigsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure und Polyphosphate können mit Metallen Chelate bilden (Schaich et al., 2013). Metalle können die Lipidoxidation beschleunigen indem sie die Aktivierungsenergie der Initiation herabsetzen. Außerdem katalysieren sie durch Abspaltung von Wasserstoff die Bildung von freien Radikalen. Durch die Bildung von Metall-Chelaten kann der Abbau der Hydroperoxide verhindert werden (Choe und Min, 2009; Gordon, 1990). Ein weiterer Mechanismus der sekundären Antioxidantien ist das Quenchen von Singulett-Sauerstoff. Carotinoide, Tocopherole und Ascorbinsäure können durch Quenchen die Lipidoxidation durch den Singulett-Sauerstoff reduzieren (Min und Boff, 2002).

Unterschiedliche Antioxidantien können sich in ihrer Wirkung gegenseitig verstärken und somit als Synergisten wirken. Beispielsweise kann ein Metall-Chelator, wie Zitronensäure, in Kombination mit einem Antioxidanten, welcher die Kettenreaktion unterbricht, wie z.B. BHA, BHT, TBHQ oder Tocopherole, die antioxidative Wirkung verbessern (Frankel, 2005). Für Lebensmittel ist eine Kombination aus Antioxidantien mit unterschiedlichen Wirkungsweisen und chemischen Eigenschaften (z.B. Polarität) das beste antioxidative System, um die Lipidoxidation auf unterschiedlichen Stufen zu beeinflussen (Elias und Decker, 2017). Die Effektivität von Antioxidantien kann, je nach physikalischem Zustand des Mediums variieren. Dies kann durch die „polar Paradox“ Theorie erklärt werden. Demnach sind polare Antioxidantien in weniger polaren Medien (Öl) effektiver, während unpolare Antioxidantien in polaren Medien (Öl-Wasser-Emulsion) effektiver sind (Nahas und Berdahl, 2013; Shahidi und Zhong, 2011). Neben der Polarität müssen allerdings auch noch weitere Faktoren berücksichtigt werden, um die Effizienz der Antioxidantien zu erklären. Auch die chemische Struktur, die Konzentration und der Wirkungsmechanismus haben einen Einfluss auf die Effektivität (Shahidi und Zhong, 2011).

2.3.3 Vitamin E

Vitamin E ist eines der wichtigsten natürlichen Antioxidantien, welches in pflanzlichen Ölen vorkommt. Es gibt acht verschiedene Verbindungen, die eine Vitamin E-Aktivität besitzen. Diese können anhand der Position der Methylgruppe am Chromanring (2-Methyl-6-hydroxy-chroman) in α -, β -, γ - und δ -Tocopherole und α -, β -, γ - und δ -Tocotrienole eingeteilt werden (Abbildung 5).

Die 16 C-Atome lange Seitenkette ist bei Tocopherolen gesättigt, während sie bei den Tocotrienolen ungesättigt ist (Elmadfa und Wagner, 1997; Shahidi, 2000).

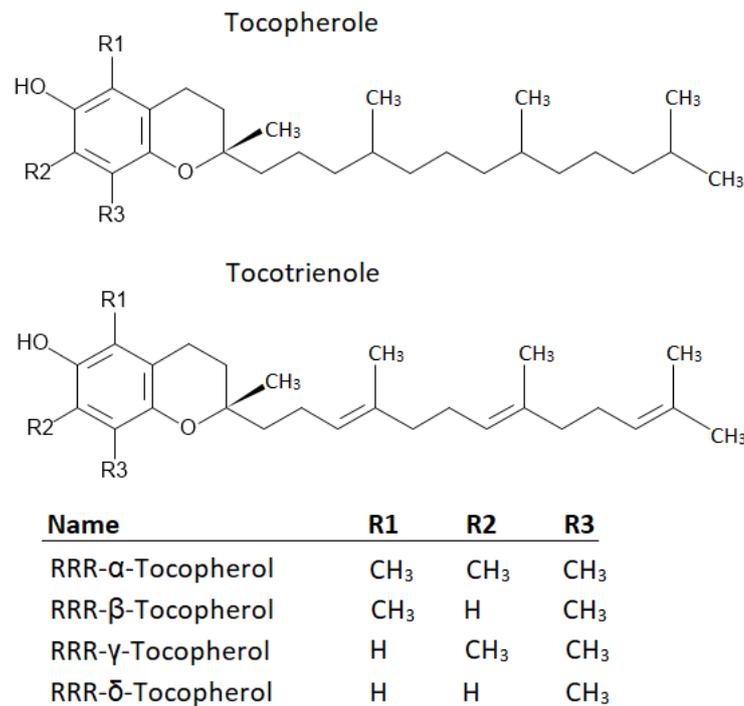


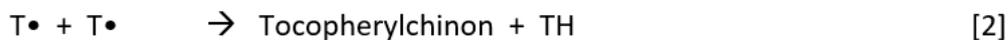
Abbildung 5: Chemische Struktur der Tocopherole und Tocotrienole (mod. nach Elmadfa und Wagner, 1997)

Die biologische Aktivität der Tocopherole hängt von den Methylgruppen ab und nimmt mit abnehmender Zahl ab. α -Tocopherol besitzt somit die höchste biologische Wirksamkeit gefolgt von β -, γ - und δ -Tocopherol. Im Vergleich zu den Tocopherolen besitzen die Tocotrienole eine geringere biologische Aktivität (Elmadfa und Wagner, 1997; Shahidi, 2015). Sie sind im reinen Zustand und bei Raumtemperatur gelb, geruchlos und viskos. Bei Anwesenheit von Sauerstoff verdunkeln sie. Tocopherole und Tocotrienole sind empfindlich gegenüber Sonnen- und UV-Licht, Hitze und Anwesenheit von Metallen (Ball, 1998).

Antioxidative Wirkung

Die antioxidative Wirksamkeit der Tocopherole hängt von der Konzentration sowie den Homologen ab (Choe und Min, 2009). Die antioxidative Wirkung verhält sich umgekehrt zur biologischen Aktivität, und steigt mit der Abnahme der Methylgruppen ($\alpha < \beta < \gamma < \delta$) (Belitz et al., 2008). Die ideale Konzentration der Tocopherole hängt von ihrer oxidativen Stabilität ab. Jung und Min (1990) untersuchten die Effekte von α -, γ - und δ -Tocopherol in unterschiedlichen Konzentrationen auf die oxidative Stabilität von Sojaöl. α -Tocopherol zeigte die geringste

Stabilität und die beste antioxidative Wirkung lag bei einer Konzentration von 100 ppm. Im Gegensatz dazu lagen die optimalen Konzentrationen von γ - und δ -Tocopherol bei 250 ppm und 500 ppm (Jung und Min, 1990). Die antioxidative Wirkung der Tocopherole basiert auf der Fähigkeit der Tocopherole, ihre phenolischen Wasserstoffatome an die freien Lipidradikale abzugeben (Kamal-Eldin und Appelqvist, 1996). Wasserstoff wird von der Hydroxygruppe an der Position 6 des Chromanrings auf das Peroxylradikal übertragen. Dabei entsteht ein Hydroperoxid und das Tocopherol wird zu einem Radikal (Reaktion [1]). Dieses Tocopherol-Radikal ist stabiler als das Peroxylradikal und dadurch kann die Lipidoxidation auf Stufe der Propagation verringert werden. In weiterer Folge können zwei Tocopherol-Radikale miteinander reagieren, dabei entsteht ein Tocopherylchinon und ein weiteres Tocopherol (Reaktion [2]). Bei höheren Oxidationsraten kann das Tocopherol-Radikal mit einem Peroxylradikal reagieren und einen Komplex bilden. Dieser wird anschließend wieder zu einem Tocopherylchinon und einem Hydroperoxid hydrolysiert (Reaktion [3]) (Choe und Min, 2006; Frankel, 2005).



Außerdem können Tocopherole als Singulett-Sauerstoff-Quencher wirken und somit die Oxidation inhibieren. Beim physikalischen Quenching wird ein Elektron des Tocopherols auf den $^1\text{O}_2$ übertragen und es entsteht ein Komplex. Durch weitere Reaktion entsteht aus diesem Komplex schließlich ein weniger reaktiver Triplett-Sauerstoff sowie ein Tocopherol. Außerdem reagieren die Tocopherole im Zuge des chemischen Quenchings irreversibel mit $^1\text{O}_2$ und es entstehen Tocopherylchinone und Chinonepoxide (Choe und Min, 2009; Kamal-Eldin und Appelqvist, 1996).

Die höhere Stabilität und somit höhere antioxidative Wirkung von γ -Tocopherol beruht auf den Reaktionsprodukten dieses Homologs. Der Chromanring wird beim γ -Tocopherol nicht geöffnet und als Reaktionsprodukte entstehen Diphenyletherdimere [(III) Abb.6] und Biphenyldimere [(IV) Abb.6]. Aus Abbildung 6 ist ersichtlich, dass diese Verbindungen phenolische OH-Gruppen besitzen, welche antioxidativ wirken (Belitz et al., 2008).

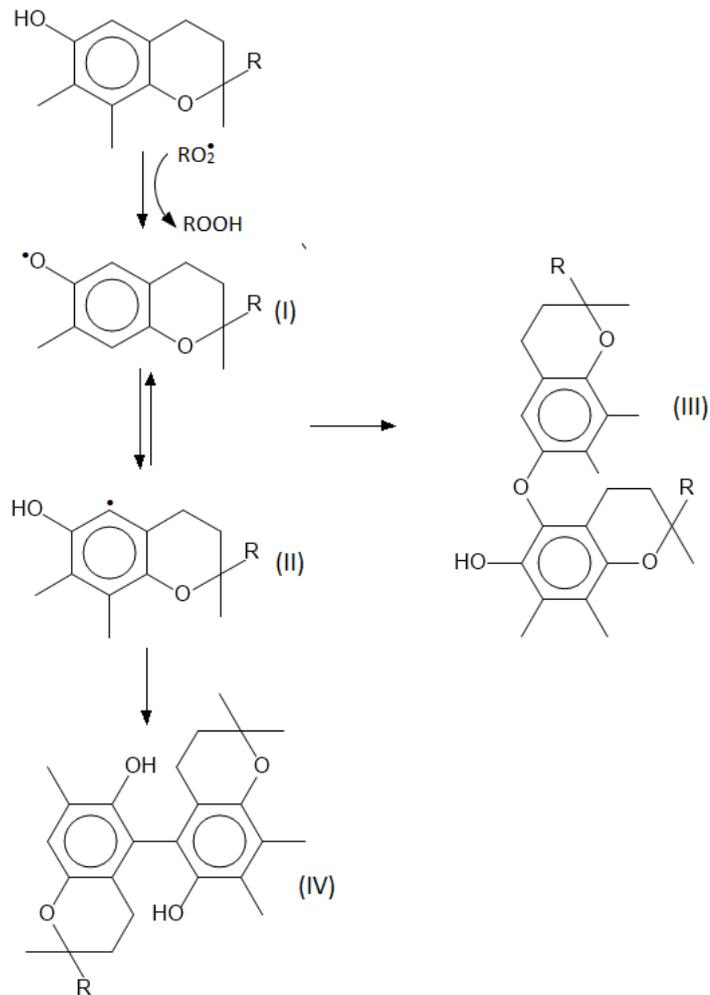


Abbildung 6: Ablauf der γ -Tocopherol-Antioxidationsreaktion (mod. nach Belitz et al., 2008)

Auf der einen Seite ist das α -Tocopherol ein guter Radikalfänger, auf der anderen Seite wird nach dem Öffnen des Chromanringsystems ein Alkylradikal gebildet. Dieses kann dann die Kettenreaktion der Autoxidation starten und somit eine prooxidative Wirkung haben (Belitz et al., 2008). Tocopherole können nicht nur als Antioxidantien wirken, sondern auf Grund von verschiedenen Nebenreaktionen auch als Prooxidantien. In welchem Ausmaß diese Reaktionen auftreten, wird von unterschiedlichen Faktoren, wie der Struktur des Antioxidans, der Konzentration und der Temperatur beeinflusst (Kamal-Eldin und Appelqvist, 1996). Bei der Lipidoxidation von Sojaöl zeigte α -Tocopherol die höchste prooxidative Wirkung, gefolgt von γ - und δ -Tocopherol (Jung und Min, 1990). Im Zuge der Raffination von Pflanzenölen werden bis zu 32 % der nativen Tocopherole entfernt. Dies geschieht hauptsächlich während der Desodorierung, wo auch Carotinoide, flüchtige Verbindungen und Fettsäuren entfernt werden. Nach der Raffination werden die Öle daher oft mit Tocopherolen angereichert (Jung et al., 1989). Aufgereinigte Antioxidantien können aus natürlichen Quellen isoliert und so zur Lebensmittelkonservierung oder als Nahrungsergänzungsmittel verwendet werden. Beispielsweise können aufgereinigte Tocopherole, welche als Nebenprodukt während der

Verarbeitung von Pflanzenölen anfallen, Lebens- und Futtermitteln zugesetzt werden (Shahidi und Zhong, 2010).

2.3.4 Polyphenole

Die Polyphenole sind eine große Stoffgruppe, welche zu den sekundären Pflanzenstoffen zählen. Allen Verbindungen dieser Stoffgruppe ist die Phenolgrundstruktur gemeinsam (Manach et al., 2004; Tsao, 2010). Anhand der Anzahl der Phenole und den Strukturelementen, welche die aromatischen Ringe miteinander verbinden, können die Polyphenole klassifiziert werden (Abbildung 7). Es wird zwischen Phenolsäuren, Flavonoiden, Stilbenen und Lignan unterschieden (Manach et al., 2004).

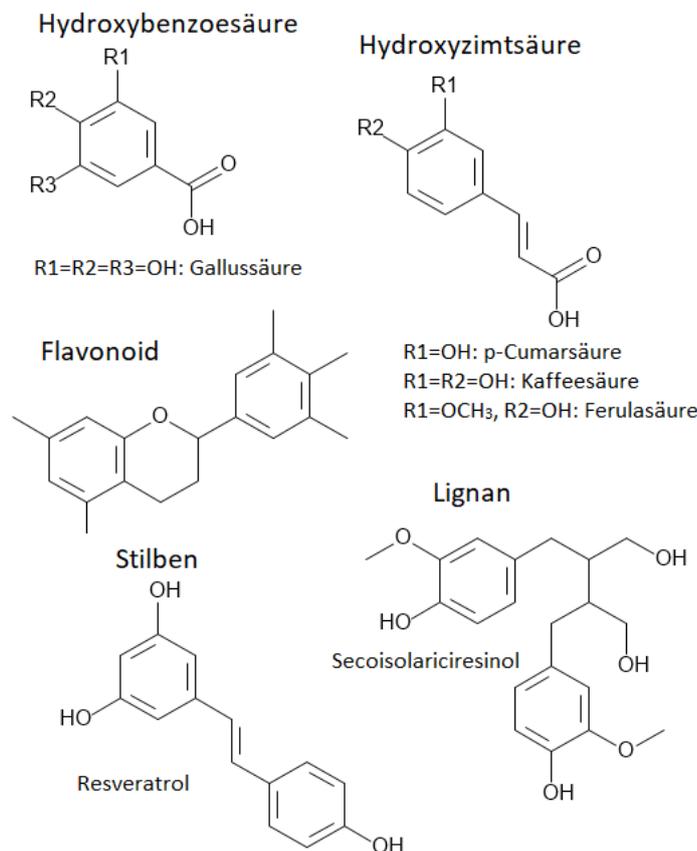


Abbildung 7: Chemische Struktur der Polyphenole (mod. nach Manach et al., 2004)

Verschiedene Lebensmittel wie Obst, Gemüse, Vollkorn, Tee und Wein sind reich an Polyphenolen (Tsao, 2010). In Ölsaaten sind Phenolsäuren und Flavonoide die dominanten Polyphenole (Bozan und Temelli, 2008). Auf Grund ihrer Struktur sind sie relativ hydrophil und können daher gut mit Wasser und polaren Lösungsmitteln wie Methanol, Ethanol oder Aceton extrahiert werden (Tsao, 2010). Durch die hydrophilen Eigenschaften können sie im Öl eine sehr effektive antioxidative Wirkung haben (siehe „polar Paradox“, Kapitel 2.3.2). Die antioxidative

Wirkung der Polyphenole beruht auf ihrer Fähigkeit freie Radikale zu fangen und der Chelatbildung mit Metallen. Sie können die Lipidoxidation verhindern, indem sie ein Wasserstoffatom an die freien Radikale abgeben, dabei entstehen Phenoxyradikale, welche jedoch stabil sind und somit die Kettenreaktion nicht starten (Bravo, 1998). Die Polyphenole können auch die Propagation unterbrechen, da die Phenoxyradikale auch mit Lipidradikalen reagieren und dadurch ein Elektron übertragen wird. Die freien Radikale und die Phenoxyradikale werden auf diese Weise stabiler, so dass die Kettenreaktion abgebrochen wird (Bravo, 1998; Tsao, 2010). Phenole können außerdem mit Carbonylverbindungen (Aldehyde, Ketone), welche im Zuge der Lipidoxidation gebildet werden, reagieren. Dadurch können sie Lebensmittel vor weiteren negativen Auswirkungen der Lipidoxidation schützen (Zamora und Hidalgo, 2016). Die Effizienz der antioxidativen Wirkung hängt von der chemischen Struktur ab. Die Flavonoide bestehen aus zwei aromatischen Ringen, welche über 3 C-Atome, die einen O-heterozyklischen Ring bilden, verbunden sind. Sie zählen zu den wirksamsten Antioxidantien der Polyphenole (Bravo, 1998). Zu dieser Gruppe gehören Flavanole (Catechin, Naringin, Gallicocatechin), Flavanone (Hesperetin, Naringenin), Flavone (Apigenin, Luteolin), Flavonole (Kaempferol, Quercetin), Anthocyanidine (Delphinidin, Malvidin) und Isoflavone (Genistein, Daidzein) (Manach et al., 2004; Shahidi et al., 2009).

Kaltgepresste Öle haben einen höheren Gehalt an Polyphenolen im Vergleich zu raffinierten Ölen. Während der Raffination werden Öle sehr hohen Temperaturen ausgesetzt, was einen negativen Einfluss auf den Polyphenolgehalt haben kann. Unter den Pflanzenölen hat vor allem extra natives Olivenöl (~340 mg GAE/100 g) einen hohen Gehalt an Polyphenolen. Auch kaltgepresstes Sonnenblumenöl (~190 mg GAE/100 g) und Rapsöl (~160 mg GAE/100 g) sind eine gute Quelle für Polyphenole (Kostadinovic-Velickovska und Mitrev, 2013). Der Gehalt von Distelöl mit ~2,6 mg GAE/100 g (Aydeniz et al., 2014) und von Leinöl mit ~7,6 mg GAE/100 g (Zhang et al., 2017) ist hingegen niedrig. Distelöl enthält unter anderem Hydroxybenzoesäuren, Hydroxyzimtsäuren, Naringin, und Rutin (Moumen et al., 2014). Die dominanten Polyphenole im Leinöl sind Lignane (Secoisolariciresinol, Pinoresinol), Hydroxybenzoesäure, Vanillinsäure und Ferulasäure (Herchi et al., 2011). Der Polyphenolgehalt von Hanföl beträgt ~44 mg GAE/100 g. (Liang et al., 2015). Die dominanten Polyphenole im Hanföl sind vor allem die Flavonoide (Smeriglio et al., 2016). Zu den Phenolsäuren, welche in kaltgepressten Hanfölen vorkommen, zählen Hydroxybenzoesäure, Sinapinsäure und p-Cumarsäure (Siger et al., 2008).

3 Zielsetzung und Hypothesen

Der Konsum von kaltgepressten Ölen, welche reich an mehrfach ungesättigten Fettsäuren sind, kann positive Auswirkungen auf die Gesundheit haben (Siger et al., 2008). Durch den hohen Gehalt an PUFA besitzen sie jedoch eine geringe oxidative Stabilität (Parker et al., 2003). Natürliche Antioxidantien können die Öle vor der Lipidoxidation schützen (Choe und Min, 2009). Deshalb ist es von großem Interesse, im Zuge der Kaltpressung eine möglichst hohe Menge dieser Antioxidantien aus der Saat zu extrahieren. Ein Ziel der Lebensmittelindustrie ist vor allem Strategien zu finden, um die Extrahierbarkeit der Polyphenole zu erhöhen. Ein Problem ist jedoch, dass sie auf Grund ihrer Struktur relativ hydrophil sind (Tsao, 2010). Dies erschwert die Extraktion während der Kaltpressung. Neben den Polyphenolen, können auch Tocopherole einen positiven Einfluss auf die oxidative Stabilität von kaltgepressten Ölen haben (Choe und Min, 2009).

Die Hypothesen sind nun einerseits, dass ein Großteil der Polyphenole während der Pressung nicht in die Lein-, Hanf- und Distelöle übergeht und somit im Presskuchen zurückbleibt. Andererseits wurde die Hypothese aufgestellt, dass der Gehalt an natürlichen Antioxidantien, die oxidative Stabilität der analysierten Saaten, Öle und Presskuchen beeinflussen kann. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war daher die Analyse der Tocopherole und Polyphenole entlang der Produktionskette von kaltgepressten Ölen. Die Produktionskette beinhaltet die geerntete Saat, das kaltgepresste Öl dieser Saat und den Presskuchen, welcher nach der Pressung übrigbleibt.

Für die Analysen wurde Lein-, Hanf- und Distelöl verwendet. Diese Öle wurden ausgewählt, weil sie einen hohen Gehalt an ungesättigten Fettsäuren haben und deren Konsum auch positive physiologische Auswirkungen hervorrufen kann. Leinöl ist insbesondere reich an α -Linolensäure (~60 %) und hat einen Linolsäuregehalt von ~20 % (Teh und Birch, 2013). Distelöl ist mit ~70 % sehr reich an Linolsäure (Bozan und Temelli, 2008). Hanföl ist ebenfalls reich an essentiellen Fettsäuren. Der Gehalt an Linolsäure beträgt ~60 % und für α -Linolensäure liegt er bei ~20% (Teh und Birch, 2013). Der zweite Grund für die Auswahl dieser Öle ist, dass die ausgewählten kaltgepressten Öle einen niedrigen Gehalt an Polyphenolen haben. Außerdem ist der Polyphenolgehalt von Distelöl (2,6 mg GAE/100 g), Leinöl (7,6 mg GAE/100 g) und Hanföl (44 mg GAE/100 g) unterschiedlich hoch.

Ein weiteres Ziel war die Beurteilung des Oxidationsstatus der Saaten, Presskuchen und Öle anhand von Lipidoxidationsmarkern (Peroxidzahl, Hexanal). In der Literatur gibt es, vor allem die Analyse des Presskuchens betreffend, sehr wenige Daten. Deshalb sollten im Zuge dieser Arbeit auch neue Erkenntnisse diesbezüglich erlangt werden. Außerdem sollten die Ergebnisse

Aufschlüsse darüber geben, inwiefern die Qualität von kaltgepressten Ölen verbessert werden kann und wo die Optimierungsschritte im Bereich der Produktion angesetzt werden müssen.

4 Material und Methoden

4.1 Verwendete Chemikalien, Geräte und Verbrauchsmaterialien

Chemikalien	Hersteller
Aceton, ROTIPURAN® ≥99,8%, p.a., ACS, ISO	Roth
Acetonitril, für HPLC LC-MS Gerade	VWR Chemicals
Argon 5.0	Linde-Gas GmbH
Bidestilliertes Wasser, Leitfähigkeit: 18,2 MΩ*cm aus Satorius arium 611 UF	Satorius Stedium Biotech
D ₁₂ -Hexanal, ≥98 atom% D, ≥96% (CP)	Sigma-Aldrich
Diethylether, ROTISOLV® ≥99,8%, Pestilyse® stab.	Roth
Essigsäure, ROTIPURAN® 100%, p.a.	Roth
Folin&Ciocalteu´s Phenol Reagenz, 2N	Sigma-Aldrich
Gallussäure, ACS reagent, ≥98,0%	Sigma-Aldrich
Helium (verdichtet)	Linde-Gas GmbH
Hexanal, analytischer Standard	Sigma-Aldrich
Kaliumjodid, ≥99 %, Ph. Eur., BP, USP	Roth
Methanol, 99,8%, wasserfrei	Sigma-Aldrich
Natriumcarbonat, wasserfrei ≥99,8%, p.a., ACS, ISO	Roth
Natriumthiosulfat (0,1N)	Roth
Petrolether 40-60°C, ROTIPURAN®, p.a., ACS, ISO	Roth
Propan-2-ol; ROTISOLV® HPLC	Roth
Pyrogallol puriss., ACS, ≥99%	Sigma-Aldrich
rac-Tocol, interner Standard, >95%	adcam
Stärke puriss., p.a.	Sigma-Aldrich

Stickstoff 5.0	Linde-Gas GmbH
Trichlormethan/Chloroform, $\geq 99\%$	Roth
α -Tocopherol, analytischer Standard	Sigma-Aldrich
γ -Tocopherol, analytischer Standard	Sigma-Aldrich
δ -Tocopherol, analytischer Standard	Sigma-Aldrich

Geräte	Hersteller
Bürette; $\pm 0,02$ ml genau	Braun
GCMS-QP 2010 Ultra	Shimadzu
Heizbad B-300	Büchi
Magnetrührer mit Heizplatte, VSM-C4 advanced	VWR
Magnetrührer mit Heizplatte, VMS-C7 advanced	VWR
Photometer Infinite M200	Tecan
Rotavapor R210	Büchi
Rückflusskühler, DIN NS29/32; 400 mm	Lenz Laborglasinstrumente
Rotator für Reagenz- und Probenröhrchen	VWR
(U)HPLC-DAD, UltiMate 3000RS	Dionex
Vacuum Controller V-850	Büchi
Vakuumpumpe V-700	Büchi
Vortex, RS-VA 10	Phoenix Instruments
Waage Pioneer™ Serie; max. Kapazität 110 g Ablesbarkeit: 0,0001 g	Ohaus
Waage Pioneer™ Serie; max. Kapazität: 2100 g; Ablesbarkeit: 0,01 g	Ohaus
Zentrifuge 5804R und 5810R	Eppendorf

Verbrauchsmaterial und Hilfsmittel	Hersteller
20 ml Headspace Vial, Braunglas	Shimadzu
15 ml Röhrchen	Sarstedt
50 ml Röhrchen	Sarstedt
Dichtscheibe/Septa N17, Sil. Blau transp. PTFE weiß, 1,5 mm	Macherey-Nagel
Einmalinjektionskanülen, ø 0,80 x 40 mm, 21G x 1½	Braun
Einmalspritzen 2 ml	Braun
Kaffeemühle	Moulinex
Magnetische Schraubkappen	Shimadzu
Mikroinsert, Borosilikatglas, Klarglas, flacher Boden, 0,2 ml	Roth
Nylon Membran Filters, 0,45µm, Diameter: 47 mm	Whatman
Pipetten 2,5 µl, 10 µl, 20 µl, 100 µl, 200 µl, 1000µl, 5000µl	Eppendorf
Rotilabo®-Makro-Präzisions-Glasküvette	Roth
Rotilabo®-Spritzenfilter, PVDF, unsteril, Porengröße: 0,45 µm; Ø 13 mm	Roth

4.2 Probenmaterial und Lagerbedingungen

Die verwendeten Öle, Saaten und Presskuchen wurden von der Hagenthaler Ölmanufaktur zur Verfügung gestellt. Ausgewählt wurden verschiedene Sorten von Lein,- Hanf- und Distelsaaten und die daraus gewonnenen kaltgepressten Öle, sowie der nach der Pressung entstandene Presskuchen (siehe Tabelle 1). Zur Pressung der Öle wurde eine Schneckenpresse des Typ P240R der Anton Fries Maschinenbau GmbH verwendet. Sobald die Öle die Presse verließen, wurden sie abgekühlt. Die Temperaturen, welche während der Pressung entstehen sowie die Drehzahlen sind in Tabelle 2 dargestellt.

Nach dem Beschichten der Proben mit Argon, wurden Saat und Presskuchen in einem verschließbaren Plastikbeutel im Kühlschrank bei 4°C gelagert. Die Öle wurden in 15 ml Röhrchen umgefüllt, mit Argon beschichtet und im Gefrierfach bei -40°C aufbewahrt.

Tabelle 1: Ausgewählte Arten und Sorten der Saaten

Art	Sorte	Anbaugebiet/Jahrgang
Leinsamen (<i>Linum usitatissimum</i>)	Lirina	Poysbrunn/2016
Leinsamen (<i>Linum usitatissimum</i>)	Lirina	Poysbrunn/2017
Hanfsamen (<i>Cannabis sativa</i>)	USO 31	Straning/2016
Hanfsamen (<i>Cannabis sativa</i>)	Finola	Drasenhofen/2016
Distelsamen (<i>Carthamus tinctorius</i>)	n.a.	Straning/2016
Distelsamen (<i>Carthamus tinctorius</i>)	n.a.	Straning/2017

Tabelle 2: Einstellungen der Ölpressen

Probe	Drehzahl [rpm]	Temperatur [° C]
Leinsaat (Poysbrunn 2016)	14	45,0
Leinsaat (Poysbrunn 2017)	14	48,8
Hanfsaat (Straning 2016)	16	59,2
Hanfsaat (Drasenhofen 2016)	16	48,7
Distelsaat (Straning 2016)	17	46,5
Distelsaat (Straning 2017)	17	43

4.3 Methoden

4.3.1 Extraktion des Öles aus Saat und Presskuchen

Um die Peroxidzahl und den Tocopherolgehalt in Saat und Presskuchen zu bestimmen, wurde das Öl mittels Lösungsmittel extrahiert. Fette sind hydrophob und müssen daher mit lipophilen organischen Lösungsmitteln wie zum Beispiel Petrolether, Diethylether oder Hexan extrahiert werden. Diethylether wird oft verwendet, da es sehr unpolar ist und deswegen unpolare Lipide wie Sterole, Glycerole und Tocopherole extrahieren kann. Petrolether kann zur Analyse des Gesamtfettgehaltes in Lebensmitteln wie Ölsaaten oder Cerealien verwendet werden (Moreau, 2016).

Durchführung

Als Lösungsmittel für die Extraktion des Öles wurde Petrolether und Diethylether im Verhältnis 90:10 mit Zusatz von 100 mg/L Pyrogallol verwendet. Die Saat und der Presskuchen wurden mit einer Kaffeemühle gemahlen und jeweils 16 g in 50 ml Röhrchen eingewogen. Anschließend wurden 20 ml des Lösungsmittels hinzu pipettiert. Nachdem die Proben für zwei Minuten auf dem Vortexmischer geschüttelt wurden, wurden sie für zwei Minuten bei 4 °C und 2500 rpm zentrifugiert. Insgesamt wurde die Extraktion noch zwei Mal wiederholt, dabei wurden die Lösungsmittel nach jeder Extraktion abpipettiert und in einem Rundkolben gesammelt. Im Anschluss wurden die Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer verdampft und das extrahierte Öl mit Argon beschichtet.

Ölgewinnung durch Extraktion

Um zu berechnen wie viel Öl aus Saat und Presskuchen gewonnen wurde, wurden die Rundkolben vor und nach der Extraktion abgewogen und die Differenz ermittelt (Tabelle 3).

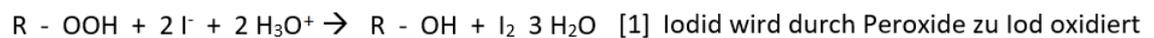
Tabelle 3: Ölgewinnung nach Lösungsmittelextraktion

Sorte	Ölgewinnung [g Öl/ g Einwaage]
Leinsaat	0,38±0,02
Leinpresskuchen	0,21±0,03
Hanfsaat	0,36±0,01
Hanfpresskuchen	0,17±0,02
Distelsaat	0,32±0,00
Distelpresskuchen	0,14±0,02

4.3.2 Bestimmung der Peroxidzahl mittels Titrimetrie

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode von Wheeler zur Bestimmung der Peroxidzahl verwendet (Wheeler, 1932). Die Peroxidzahl ist eine Kennzahl zur Beurteilung des Oxidationsgrades einer Probe. Sie dient als Maß für peroxidische Verbindungen in Ölen und Fetten, vor allem für Hydroperoxide (Fiebig und Godelmann 1997). Diese primären Oxidationsprodukte entstehen in Folge von Oxidationsvorgängen wie zum Beispiel der Autoxidation. Die Peroxidzahl wird als die erfassbare Menge an aktivem Sauerstoff in einem Kilogramm Probe definiert und wird in Milli-Äquivalent aktivem Sauerstoff pro kg Öl angegeben (Matissek et al., 2010).

Die Probe wird in einem Gemisch aus Essigsäure und Chloroform gelöst und danach mit einer Kalliumjodidlösung versetzt. Anschließend wird das freigesetzte Jod mit einer Natriumthiosulfatlösung titriert (siehe Reaktionsgleichung [1] und [2]).



Durchführung

In einem 100 ml Erlenmeyerkolben wurden 5 g der kaltgepressten Öle sowie der extrahierten Öle aus Saat und Presskuchen eingewogen. 50 ml von einem Gemisch aus Essigsäure und Chloroform (3:2) wurden hinzugefügt und das Öl unter Schwenken gelöst. Nach der Zugabe von 0,5 ml einer gesättigten Natriumjodidlösung wurde der Kolben 60 Sekunden gut geschüttelt. Unmittelbar danach wurde die Lösung mit Stärke versetzt und mit einer 0,1 N Natriumthiosulfatlösung bis zum Farbumschlag von braun ins Farblose titriert.

Auswertung

Die POZ der Ölproben wurde mit folgender Formel berechnet:

$$POZ = \frac{(a - b) * N * 1000}{E}$$

a Verbrauch Natriumthiosulfatlösung im Hauptversuch in ml

b Verbrauch Natriumthiosulfatlösung im Blindversuch in ml

E Einwaage in Gramm

N Normalität der Natriumthiosulfatlösung in mol/l

Die POZ wurde in Absolutwerten angegeben.

4.3.3 Extraktion von Hexanal aus Saat und Presskuchen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Lösungsmittel zur Extraktion von Hexanal aus Saat und Presskuchen getestet. Hexan, Methanol und Aceton wurden in wässrigen Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen und als Gemische verwendet. Des Weiteren wurden auch verschiedene Mengen der Lösungsmittel sowie der Saaten und Presskuchen getestet.

Durchführung

Zu Beginn wurde jeweils so viel Saat und Presskuchen in 50 ml Röhrechen eingewogen, dass es 2,5 g Öl entspricht (siehe Tabelle 2). Nachdem die Proben mit der Kaffeemühle gemahlen wurden, wurden 20 ml Lösungsmittel dazu pipettiert. Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch aus Aceton und H₂O im Verhältnis 70:30 verwendet. Außerdem wurden 4 µg/ml des internen Standards D₁₂-Hexanal hinzugefügt. Anschließend wurden die Proben für 2 Minuten gevortext und für eine Stunde bei Raumtemperatur mit einem Rotator für Probenröhrchen homogenisiert. Danach wurde für 2 Minuten bei 4 °C und 2500 rpm zentrifugiert, das Lösungsmittel abpipettiert und in einem neuen 50 ml Röhrchen gesammelt. Diese Extraktion wurde noch zwei weitere Male wiederholt, wobei der interne Standard nur bei der ersten Extraktion hinzugefügt wurde.

4.3.4 Quantifizierung von Hexanal mittels HS-GC/MS

Hexanal ist ein flüchtiges Aldehyd, welches durch Oxidation der Linolsäure entsteht. Als sekundärer Lipidoxidationsmarker ist es ein entscheidender Qualitätsmarker für Lipide in Lebensmitteln (Shahidi, 2001). Im Zuge dieser Arbeit wurde eine statische Headspace-Analyse verwendet, um den Hexanalgehalt in Saat, Öl und Presskuchen zu bestimmen. In der Lebensmittelanalytik werden HS-Methoden sehr oft verwendet, um flüchtige Verbindungen zu analysieren. Dabei werden diese Verbindungen in der Gasphase oberhalb der Lösung mittels Gaschromatographie gemessen (Giuffrida et al., 2005).

Durchführung

Die Quantifizierung von Hexanal in Öl, Saat und Presskuchen basiert auf der Methode von Pignitter et al. (2014). Zur Analyse der kaltgepressten Öle wurden 2,5 g Öl in einem 20 ml HS-Braunglasvial mit 2,72 ml Methanol/H₂O (1:1, v/v) vermischt. Das Gemisch wurde mit 4 µg/ml internen Standard D₁₂-Hexanal versetzt, mit gasdichten Metallkappen verschlossen und gut gevortext. Zur Analyse von Hexanal in Saat und Presskuchen wurden 5,38 ml des gesammelten Lösungsmittels aus der Extraktion (siehe Kapitel 3.3.3) in ein 20 ml HS-Braunglasvial pipettiert und ebenfalls gasdicht verschlossen. Die Proben wurden bei einer Temperatur von 70 °C und einer Agitationsgeschwindigkeit von 750 rpm für 15 Minuten inkubiert. Die Auftrennung der

Gemische erfolgte mit Gaschromatographie und die Detektion von Hexanal wurde mittels Massenspektrometrie durchgeführt. Die weiteren Bedingungen der GC/MS-Anlage, sowie der Verlauf des Temperaturgradienten während der Hexanal-Bestimmung sind in Tabelle 4 und Tabelle 5 aufgezeigt.

Tabelle 4: Bedingungen der GC/MS-Anlage

GC/MS-Anlage	GCMS-QP 2010 Ultra mit AOC 5000 Plus,
Injektionstemperatur	250 °C
Spritzentemperatur	70 °C
stationäre Phase	ZB-Wax Zebron™ (PEG), Kapilarsäule, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Trärgas	Helium, lineare Geschwindigkeit
Flussrate	4,3 ml/min
Säulenfluss und Säulenofentemperatur	1,31 ml/min; 35 °C
Injektionsvolumen	1000 µl
Split-Ratio	5
Temperatur der Ionenquelle	200 °C

Tabelle 5: Verlauf des Temperaturgradienten bei der Hexanal-Bestimmung

Rate [°C/min]	Temperatur [°C]	Haltezeit [min]
	35	2
15	65	0
2	80	0
30	230	5

Auswertung

Zur Datenerfassung und Auswertung, wurde die Software GC/MS-Solution Version 2.6 verwendet. Dabei fand die Identifizierung von Hexanal durch Vergleich der Retentionszeiten des analytischen Standards und durch das Fragmentierungsmuster im Massenspektrum statt. Im Zuge der Analyse wurden die Ionen m/z 56, 64, 72 und 80 detektiert. Dabei waren die

spezifischen Fragmentionen für Hexanal m/z 72 und m/z 56 und für D_{12} -Hexanal m/z 80 und m/z 64. Wie in den Abbildungen 8 zu erkennen, eluierte D_{12} -Hexanal nach 4,3 Minuten und Hexanal nach 4,4 Minuten.

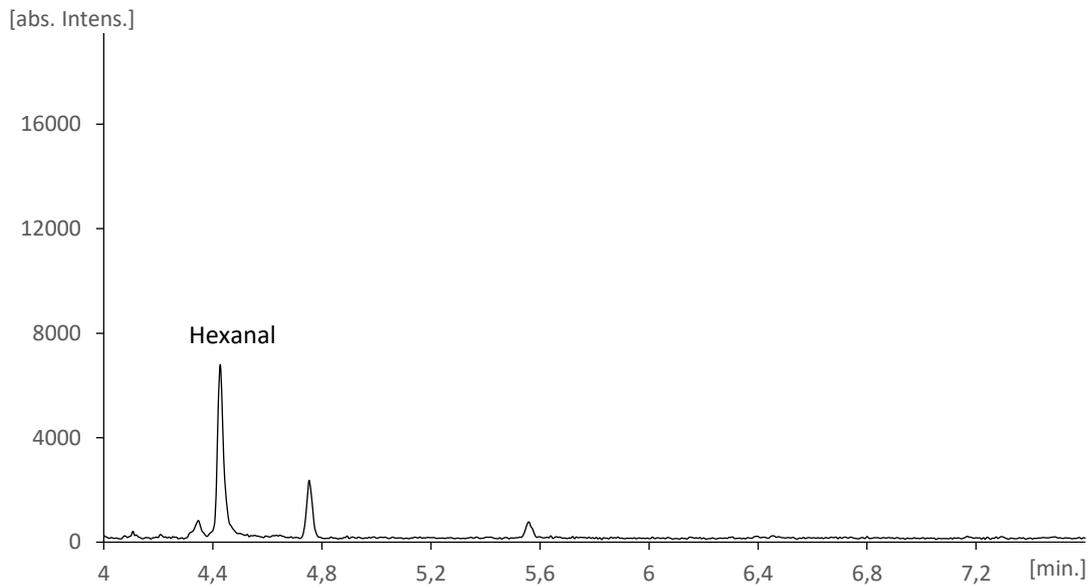
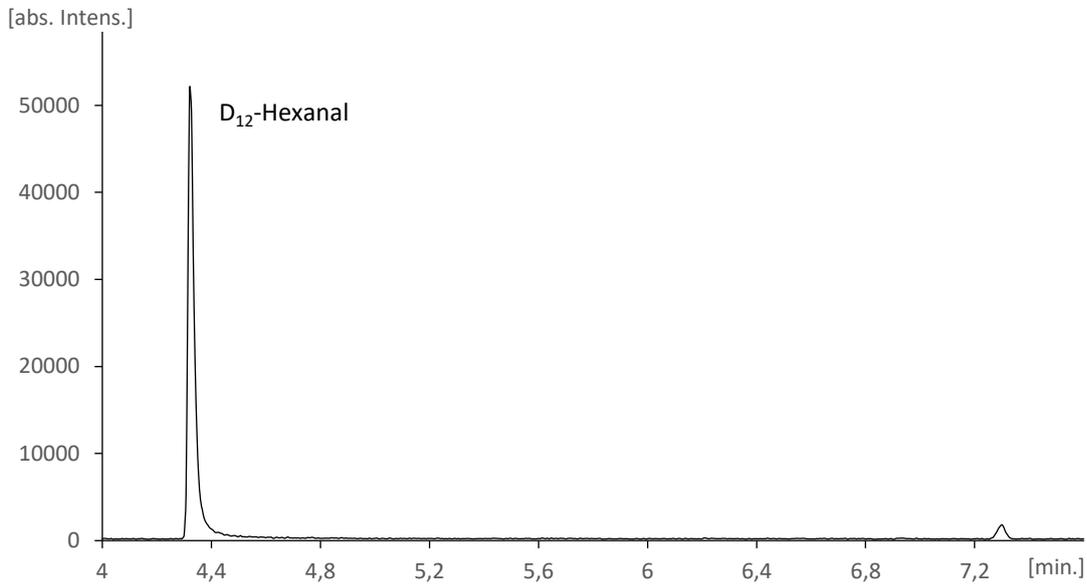


Abbildung 8: Repräsentatives Chromatogramm der Fragmentionen von D_{12} -Hexanal (m/z 80) und Hexanal (m/z 72) in Ölsaaten und Presskuchen

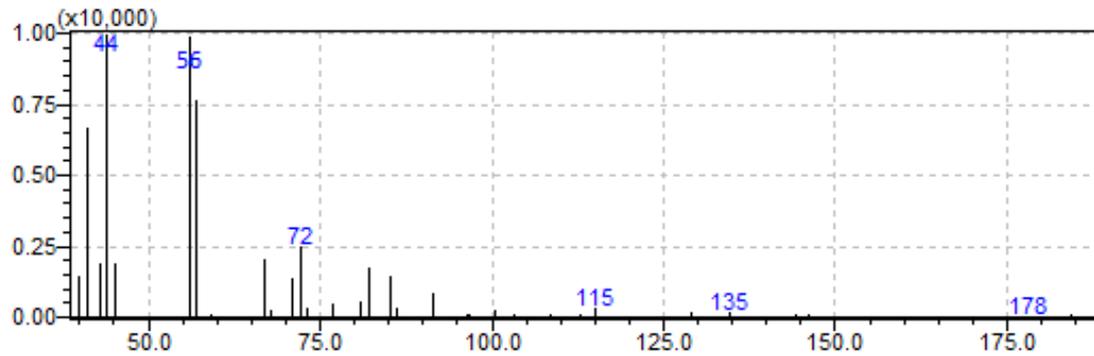


Abbildung 9: Fragmentierungsmuster von Hexanal

Für die Quantifizierung wurden die Fragmentationen m/z 72 für Hexanal und m/z 80 für D_{12} -Hexanal herangezogen. Diese wurden auch schon von Panseri et al. (2011) in ihrer Studie verwendet. In Abbildung 9 ist ein typisches Massenspektrum für Hexanal dargestellt. Die Bestimmung der Konzentration von Hexanal erfolgte mittels Isotopen-Verdünnung, dabei wurde D_{12} -Hexanal als interner Standard verwendet. In Abbildung 10 sind die Isotopen-Verdünnungsreihen von Saat und Presskuchen, sowie den Ölen dargestellt. Dazu wurde das Konzentrationsverhältnis von D_{12} -Hexanal zu Hexanal gegen das Verhältnis der Peakfläche von D_{12} -Hexanal zu Hexanal aufgetragen.

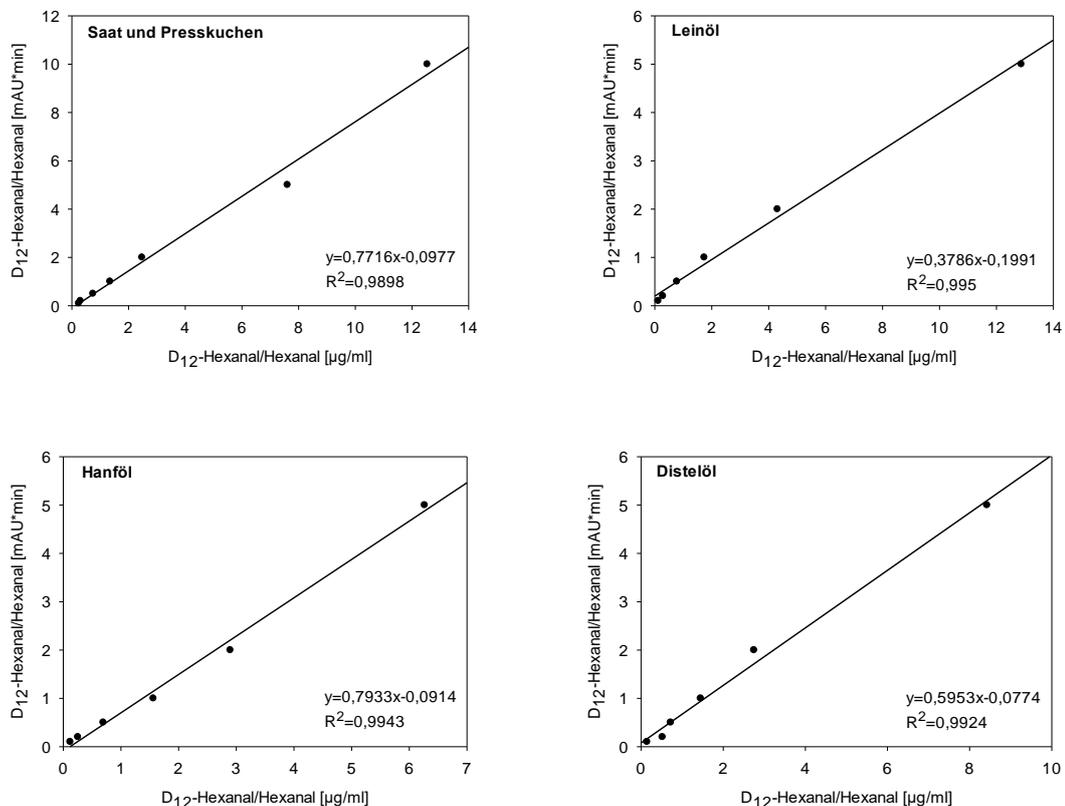


Abbildung 10: Isotopen-Verdünnungsreihe für die Hexanal-Bestimmung

Berechnung des Responsefaktors

Der Responsefaktor ist das Verhältnis der relativen Intensität vom Signal des Analyten zu dem Signal des internen Standards. Durch ihn kann abgeschätzt werden, ob sich der verwendete interne Standard für die Messung eignet. Er wurde mittels nachstehender Formel berechnet (Juita et al., 2012).

$$\text{Responsefaktor} = \frac{A_{IS} * c_A}{c_{IS} * A_A}$$

A_{IS}	Fläche des internen Standards in mAU*min
c_A	Konzentration des Analyten in µg/ml
c_{IS}	Konzentration des internen Standards in µg/ml
A_A	Fläche des Analyten in mAU*min

Die Berechnung wurde für jedes Öl extra sowie für Saat und Presskuchen durchgeführt. In Tabelle 6 sind die einzelnen Responsefaktoren dargestellt.

Tabelle 6: Responsefaktor von Öl, Saat und Presskuchen

	Responsefaktor
Saat und Presskuchen	1,53 ± 0,40
Leinöl	1,96 ± 0,47
Hanföl	1,40 ± 0,14
Distelöl	1,61 ± 0,45

Berechnung der Nachweis- und Quantifizierungsgrenze

Für Hexanal wurden die Nachweis- und Quantifizierungsgrenzen mit dem Signal/Rausch-Verhältnis berechnet, diese sind in Tabelle 7 aufgezeigt. Für das LOD wurde ein S/N von 3:1 und für das LOQ ein S/N von 10:1 angewendet.

Tabelle 7: Nachweis- und Quantifizierungsgrenze von Hexanal

	LOD [µg/ml]	LOQ [µg/ml]
Leinöl	0,016	0,038
Hanföl	0,014	0,049
Distelöl	0,014	0,053
Saat und Presskuchen	0,034	0,120

4.3.5 Extraktion der Polyphenole aus Saat und Presskuchen

Durchführung

Die Extraktion der Polyphenole aus Saat und Presskuchen basiert auf der Methode von Teh et. al (Teh, Bekhit und Birch 2014). Die Proben wurden mit der Kaffeemühle gemahlen und 6 g wurden in einen 250 ml Erlenmeyerkolben eingewogen. Anschließend wurden 50 ml Methanol/Aceton/Wasser (7:7:6, v/v/v) hinzugefügt. Mit einem Magnetrührer wurden die Proben bei Raumtemperatur und 1000 rpm für eine Stunde gerührt. Danach wurde die Lösung durch ein Filterpapier (0,45 µm, Whatman) mit Vakuum filtriert. Bis zur weiteren Analyse wurden die Lösungen in mit Alufolie umwickelten Röhrchen im Kühlschrank bei 4 °C gelagert.

4.3.6 Bestimmung des Polyphenolgehaltes in Saat und Presskuchen mittels

Spektralphotometer

Die Bestimmung des Polyphenolgehaltes basiert auf der Methode von Folin und Ciocalteu (1927). Im alkalischen Milieu kommt es zu einer Reaktion zwischen phenolischen Substanzen und dem Folin-Ciocalteu-Reagenz, dabei entsteht ein blau gefärbter Komplex (Schlesier et al., 2002). Das Reagenz ist ein Oxidationsgemisch aus Phosphowolframsäure und Phosphomolybdänsäure. Die phenolischen OH-Gruppen haben eine reduzierende Wirkung auf den Phosphomolybdat-Komplex. Bei Anwesenheit von Polyphenolen werden die Hydroxygruppen zu Aldehydgruppen oxidiert, dabei kommt es zur Bildung eines Komplexes, dessen Absorption photometrisch gemessen werden kann (Zoecklein et al., 1999). Die Konzentration des entstandenen blauen Komplexes ist proportional zur Konzentration der phenolischen Komponenten des Analyten.

Durchführung

Zu Beginn wurden 100 µl des Extraktes mit bidestilliertem Wasser auf 5 ml aufgefüllt und anschließend wurden 500 µl 2N Folin-Ciocalteu-Reagenz hinzugefügt. Nach 3 Minuten wurde 1 ml einer gesättigten Natriumcarbonatlösung (35%) dazu pipettiert. Die Lösung wurde auf 10 ml mit Wasser aufgefüllt und eine Stunde bei Raumtemperatur im Dunkeln inkubiert. Danach wurde die Absorption bei 725 nm photometrisch gemessen. Als Leerwert wurde das Lösungsmittel Methanol/Aceton/H₂O (7:7:6, v/v/v) verwendet.

Auswertung

Die quantitative Auswertung der Polyphenole erfolgte über eine Kalibrationsgerade. Dazu wurden Lösungen der Gallussäure im Bereich von 0-400 µg/ml nach Umsetzung mit dem Folin-

Ciocalteu-Reagenz gemessen. Aus einer Stammlösung (1 mg Gallussäure/ml Lösungsmittel) wurden Verdünnungen mit folgenden Konzentrationen hergestellt:

V1: 10 µg GA/ml Lösungsmittel

V2: 50 µg GA/ml Lösungsmittel

V3: 100 µg GA/ml Lösungsmittel

V4: 200 µg GA/ ml Lösungsmittel

V5: 300 µg GA/ml Lösungsmittel

V6: 400 µg GA/ml Lösungsmittel

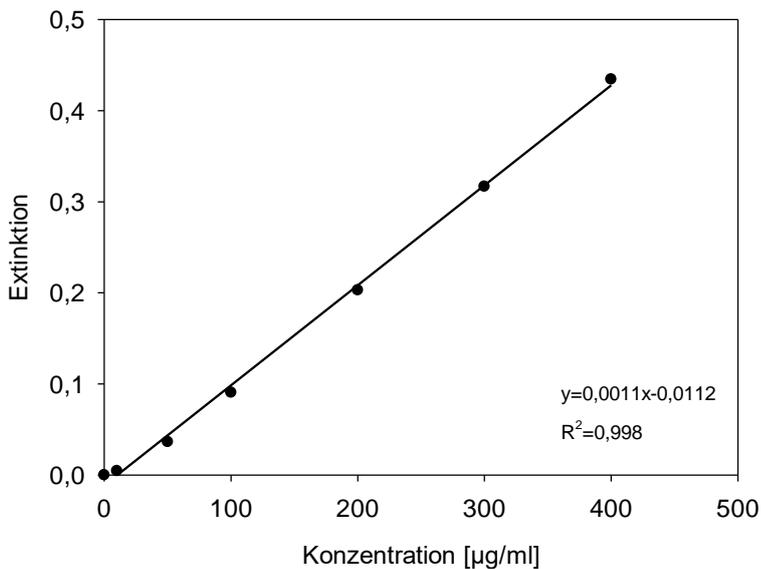


Abbildung 11: Standardgerade der Gallussäure

Mit der Geradengleichung konnte auf den Polyphenolgehalt in den Proben rückgerechnet werden. Die Ergebnisse wurden in mg GAE/100 g Saat angegeben. Nach einsetzen der Werte in die Gleichung waren die Ergebnisse auf µg GAE/ml Lösungsmittel bezogen. Für die Umrechnung mussten die 100 µg des Extraktes, welcher analysiert wurde, beachtet werden. Für die Extraktion der Polyphenole wurden 6 g Saat und 50 ml Lösungsmittel verwendet. Dies entspricht 0,012 g Saat in 100 µL. Anschließend kann auf mg GAE/100 Saat rückgerechnet werden.

Beispiel für die Umrechnung des Polyphenolgehaltes:

Extinktion = 0,3532 → einsetzen in Geradengleichung: $x = (0,3532 + 0,0112)/0,0011$

$x = 331,3$ µg GAE/ml = 0,033 mg GAE/100 µl

6 g Saat.....50 ml

x g Saat.....100 µL → $x = 0,012$ g Saat

Die 0,033 mg GAE/100 µl entsprechen 0,012 g Saat.

0,033 mg GAE.....0,012 g Saat

x mg GAE.....100 g Saat → x = 276,1 mg GAE/100 g Saat

4.3.7 Bestimmung des Polyphenolgehaltes in Öl mittels Spektralphotometer

In einem 15 ml Röhrchen wurden 2,5 g Öl eingewogen und in 2,5 ml Hexan gelöst. Anschließend wurde 1 ml eines Methanol-Wasser-Gemisches (80:20, v/v) hinzugefügt und 4 Minuten gevortext. Die Lösung wurde für 5 Minuten bei 4000 rpm und 21 °C zentrifugiert und die wässrige Phase wurde gesammelt. Mit der Ölphase wurde die Extraktion sowie die Zentrifugation noch zwei weitere Male durchgeführt, bis ein Gesamtvolumen von 3 ml gesammelt war. Die zusammengeführten wässrigen Phasen wurden anschließend mit 2,5 ml Hexan gewaschen, für 30 Minuten gevortext und bei 4000 rpm für 5 Minuten zentrifugiert. Zu 2,5 ml der wässrigen Phase wurden 0,39 ml Folin-Ciocalteu-Reagenz und 0,39 ml 7,5 % (w/v) Natriumcarbonatlösung hinzugefügt. Die Proben wurden für 30 Minuten bei Raumtemperatur im Dunkeln inkubiert und danach wurde der Niederschlag bei 4000 rpm drei Minuten lang abzentrifugiert. Nachdem der Überstand filtriert wurde, wurden die Lösungen am Spektralphotometer bei 765 nm gemessen. Als Leerwert wurde 2,5 ml Methanol (80 %) mit 0,39 ml Folin-Ciocalteu-Reagenz und 0,39 ml 7,5 % (w/v) Natriumcarbonatlösung vermischt und gemessen.

Auswertung

Die quantitative Auswertung der Polyphenole erfolgte über eine Kalibrationsgerade. Dazu wurden Lösungen der Gallussäure im Bereich von 5-40 µg/2,5 ml nach Umsetzung mit dem Folin-Ciocalteu-Reagenz gemessen. Folgende Verdünnungen wurden hergestellt:

V1: 5 µg GA in 2,5 mL MeOH (80 %)

V2: 25 µg GA in 2,5 mL MeOH (80 %)

V3: 45 µg GA in 2,5 mL MeOH (80 %)

V4: 65 µg GA in 2,5 mL MeOH (80 %)

V5: 85 µg GA in 2,5 mL MeOH (80 %)

V6: 105 µg GA in 2,5 mL MeOH (80 %)

V7: 125 µg GA in 2,5 mL MeOH (80 %)

Nach Erstellung der Kalibrationsgerade wurde auf den Phenolgehalt in den Ölproben rückgerechnet. Um die Ergebnisse der kaltgepressten Öle mit den Ergebnissen von Saat und Presskuchen zu vergleichen, wurden die Polyphenolgehalte der Öle in mg GAE/100 g Saat angegeben. Nach einsetzen der Extinktionen in die Geradengleichung hatten die Ergebnisse eine Einheit von $\mu\text{g GAE}/2,5 \text{ ml}$. Diese Ergebnisse wurden auf $\mu\text{g GAE}/3 \text{ ml}$ umgerechnet. Die Extraktion wurde mit 2,5 g Öl durchgeführt und am Ende der Extraktion wurden 3 ml der wässrigen Phase gesammelt. Die $\mu\text{g GAE}/3 \text{ ml}$ konnten nun unter Berücksichtigung der Einwaage auf mg GAE/kg Öl umgerechnet werden. Anschließend wurde der Polyphenolgehalt im Öl, anhand der Werte aus Tabelle 3, auf mg GAE/100 g Saat umgerechnet.

4.3.8 Bestimmung des Tocopherolgehaltes mittels RP-HPLC/UV

Tocopherole können anhand von HPLC mit Normalphasenchromatographie (NP) oder Umkehrphasenchromatographie (RP) getrennt und mittels UV- und/oder Fluoreszenzdetektor identifiziert werden (Gliszczyńska-Świąto und Sikorska, 2004). Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine RP-HPLC-Analyse angewendet. Mit dieser Methode war die Quantifizierung von β - und γ -Tocopherol getrennt nicht möglich. Die Proben wurden in einem organischen Lösungsmittel gelöst und anschließend in die HPLC injiziert. Die Tocopherol-Homologe wurden anhand eines UV/VIS-Detektors nachgewiesen.

Durchführung

Die Analyse der Tocopherolgehalte basierte auf der Methode von Gliszczyńska-Swiglo und Sikorska (2004). Für die Bestimmung in den kaltgepressten Ölen sowie den extrahierten Ölen aus Saat und Presskuchen wurden 50 mg der Proben eingewogen und anschließend in 1 ml 2-Propanol gelöst. Zu jeder der Proben wurde in einer Konzentration von $5 \mu\text{g}/\text{ml}$ Tocol als interner Standard hinzugefügt. Die Probengemische wurden vor der Analyse mittels eines Nylonfilters ($0,2 \mu\text{m}$) filtriert und anschließend in Braunglasflaschen mit Mikroeinsatz pipettiert und mittels RP-HPLC/UV analysiert. Die biologischen Replikate wurden doppelt gemessen und nach jeder Probe wurde die Säule mit Isopropanol gewaschen. In Tabelle 8 und 9 sind die Bedingungen des RP-HPLC/UV-Systems bzw. der Gradientenverlauf ersichtlich.

Tabelle 8: Bedingungen des RP-HPLC/UV-Systems

HPLC-System	Dionex UltiMate 3000
Detektor	Dionex Diodenarraydetektor, DAD-3000
Säule	Kinetex 5 μm EVO C18, 150 x 4,6 mm
mobile Phase	Laufmittel A: bidest. H ₂ O (100 %) Laufmittel B: Methanol (100 %)
Flussrate	0,5 ml/min
Injektionsvolumen	20 μl
Detektionswellenlänge	295 nm

Tabelle 9: Gradientenverlauf der mobilen Phase

Zeit [min]	Mobile Phase	
	Methanol [%]	dd. H ₂ O [%]
0	95	5
4	100	0
14	100	0
16	95	5
18	95	5

Auswertung

Die Peakflächen wurden mit Hilfe der Software Chromeleon 6.80 SR9, Dionex integriert und berechnet. Die qualitative Auswertung der Tocopherole in den Proben wurde mittels der Retentionszeiten im Vergleich zu den Standardsubstanzen durchgeführt. Die Retentionszeiten der α -, γ - und δ -Tocopherole betragen 10,5 Minuten, 9,7 Minuten und 8,7 Minuten. Der interne Standard Tocol eluierte nach 7,8 Minuten.

Die quantitative Auswertung der Tocopherole in den Ölproben erfolgte anhand der Kalibriergeraden der α -, γ - und δ -Tocopherol-Standards. Dazu wurden Standardlösungen der Tocopherol-Homologe in unterschiedlichen Konzentrationen (50-500 $\mu\text{g}/\text{ml}$) hergestellt und gemessen. In Abbildung 12 sind die Kalibriergeraden der einzelnen Homologe dargestellt. Die

Konzentrationen wurden anschließend ebenfalls mit Hilfe der Software Chromeleon 6.80 SR9, Dionex berechnet.

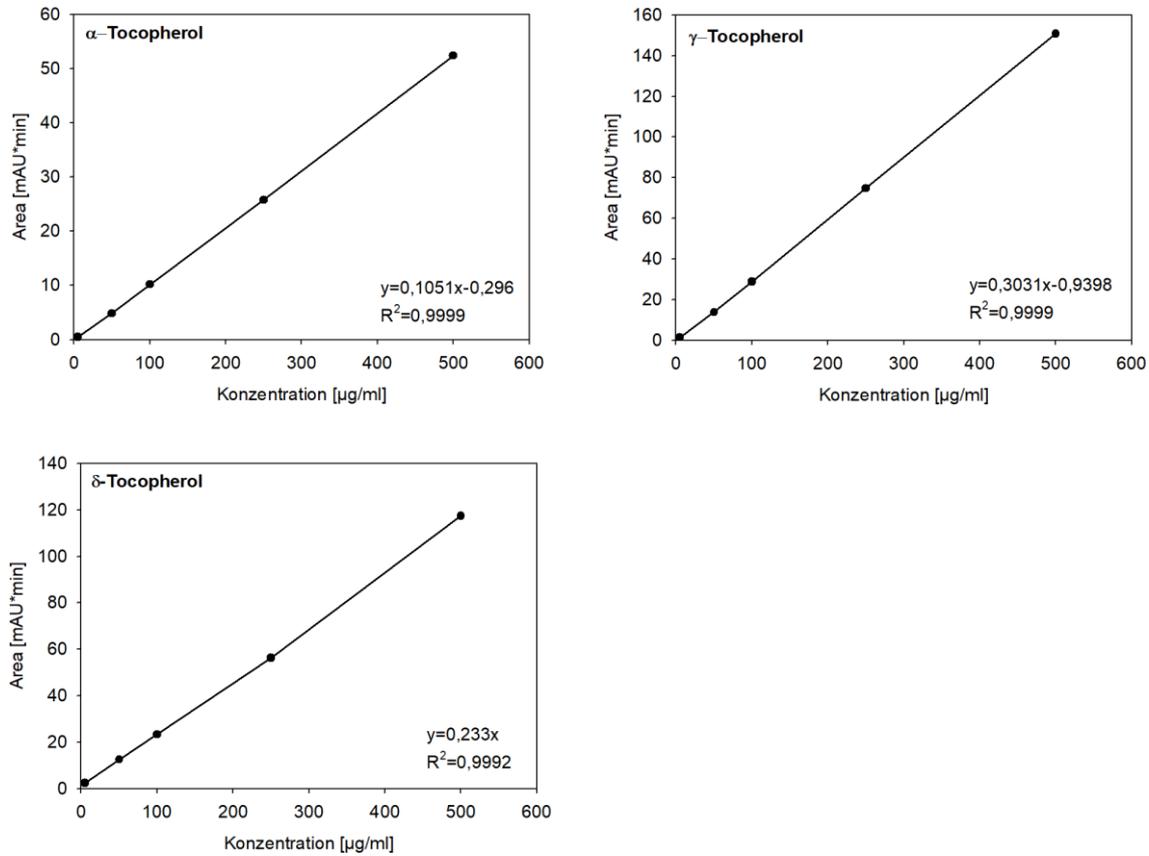


Abbildung 12: Kalibriergeraden der Tocopherol-Homologe

Ermittlung der Wiederfindungsrate

Anhand der Wiederfindungsrate können mögliche Verluste durch Probenvorbereitungsschritte oder Matrixeinfluss berücksichtigt werden. Im Zuge der Tocopherolbestimmung wurden die Wiederfindungsraten für die unterschiedlichen Öle, Saaten und Presskuchen berechnet. Diese WFR wurden anhand von Tocol bestimmt und sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Wiederfindungsrate für die Tocopherolbestimmung

	Wiederfindungsrate [%]
Leinsaat	105,8
Leinpresskuchen	74,5
Leinöl	74,0
Hanfseed	99,3
Hanfpresskuchen	116,7

Hanföl	83,7
Distelsaat	95,6
Distelpresskuchen	37,8
Distelöl	77,7

Ermittlung der Nachweis- und Quantifizierungsgrenze

Für α -, γ - und δ -Tocopherol wurde das Signal/Rausch-Verhältnis zur Bestimmung der Nachweis- und Quantifizierungsgrenze herangezogen. Für das LOD wurde ein S/N von 3:1 und für das LOQ ein S/N von 10:1 angewendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11: Nachweis- und Quantifizierungsgrenze der Tocopherole

Tocopherole	LOD [$\mu\text{g/ml}$]	LOQ [$\mu\text{g/ml}$]
α -Tocopherol	1,25	4,18
γ -Tocopherol	0,41	1,37
δ -Tocopherol	1,13	3,76

4.4 Statistische Auswertung

Die Datenaufbereitung, statistische Auswertung und Erstellung aller Grafiken erfolgte mit dem Statistikprogramm SigmaPlot 14.0 (Firma Systat Software GmbH) sowie Microsoft Excel 2016. Bei normalverteilten Daten wurden die Ausreißer mit dem Ausreißertest nach Nalimov identifiziert und für weitere Auswertungen ausgeschlossen. Alle Versuche wurden mit acht biologischen Replikaten durchgeführt.

Zur Ermittlung einer statistischen Signifikanz zwischen Saat, Presskuchen und Öl wurde bei normalverteilten und varianzhomogenen Daten eine einfaktorische Varianzanalyse (analysis of variance - ANOVA), gefolgt von einem Tukey post-hoc Test, durchgeführt. Die Normalverteilung wurde mittels Shapiro-Wilk-Test und die Varianzhomogenität mittels Brown-Forsythe-Test überprüft. Bei nicht normalverteilten oder varianzheterogenen Daten wurde die Kruskal Wallis ANOVA, gefolgt von einem Dunn's post-hoc Test, verwendet. Um den Zusammenhang zwischen zwei Variablen zu beschreiben, wurde der Spearman-Korrelationskoeffizient r ermittelt. Es wurde mit einem Signifikanzniveau von $\alpha=0,05$ getestet.

5 Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die natürlichen Antioxidantien (Tocopherole, Polyphenole) und die Lipidoxidationsmarker (POZ, Hexanal) in Lein-, Hanf- und Distelsaat sowie in den daraus gewonnen Ölen und im nach der Pressung entstandenen Presskuchen analysiert.

5.1 Natürliche Antioxidantien in Leinöl, Leinsaat und Leinpresskuchen

5.1.1 Polyphenolgehalt

Im Zuge dieser Arbeit wurde der Polyphenolgehalt mittels Spektralphotometrie analysiert. Es konnte ein signifikanter Unterschied ($p < 0,05$) zwischen Saat, Presskuchen und Öl gezeigt werden (Abbildung 13).



Abbildung 13: Polyphenolgehalt in Leinsaat, -presskuchen und -öl. Die Daten sind als Median+SD dargestellt; $n=8$. Unterschiedliche Kleinbuchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied ($p < 0,05$).

Die Analyse ergab einen Polyphenolgehalt von $500,4 \pm 49,6$ mg GAE/100 g im Presskuchen und $271,3 \pm 13,1$ mg GAE/100 g in der Saat. Ein Großteil der Polyphenole ging während der Ölpressung nicht ins Öl über, deshalb war der Gehalt mit $0,27 \pm 0,11$ mg GAE/100 g sehr niedrig.

5.1.2 Tocopherolgehalt

Neben dem Polyphenolgehalt wurden als weitere natürliche Antioxidantien die Tocopherole in Saat, Presskuchen und Öl analysiert. In Abbildung 14 ist der α -Tocopherolgehalt von Leinsaat, -öl und -presskuchen aufgezeigt. Es gab einen statistisch signifikanten Unterschied zwischen Öl

Presskuchen und Saat ($p < 0,05$). Die Analyse ergab α -Tocopherolgehalte von $65,9 \pm 2,0 \mu\text{g/ml}$, $119,9 \pm 18,1 \mu\text{g/ml}$ und $91,2 \pm 5,8 \mu\text{g/ml}$ für Saat, Presskuchen und Öl.

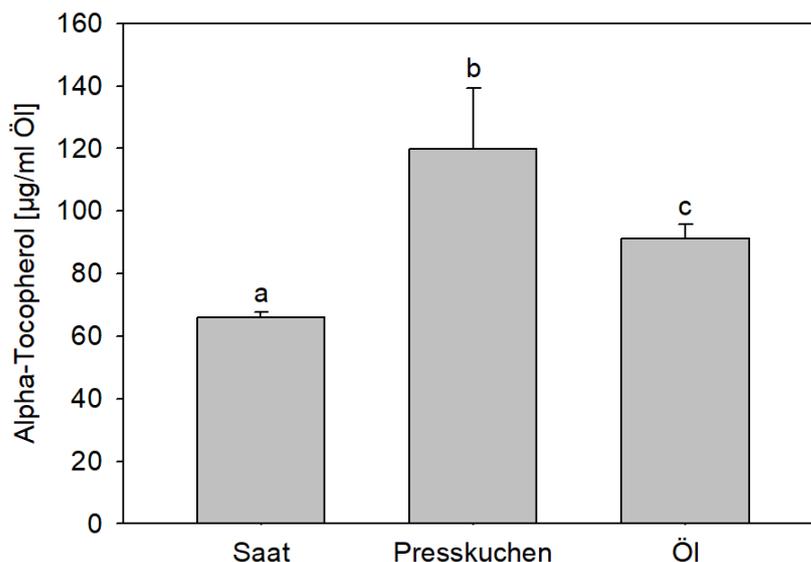


Abbildung 14: α -Tocopherolgehalt in Leinsaat, -presskuchen und -öl. Die Daten sind als Median+SD dargestellt; $n=8$. Unterschiedliche Kleinbuchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied ($p < 0,05$).

Das bedeutendste Tocopherol-Homolog in Leinsaat, -öl -und -presskuchen ist das γ -Tocopherol. Der Gehalt war mit $308,7 \pm 28,6 \mu\text{g/ml}$, $294,2 \pm 31,1 \mu\text{g/ml}$ und $563,1 \pm 43,4 \mu\text{g/ml}$ für Saat, Presskuchen und Öl, im Vergleich zu den anderen Homologen am höchsten (Abbildung 15).

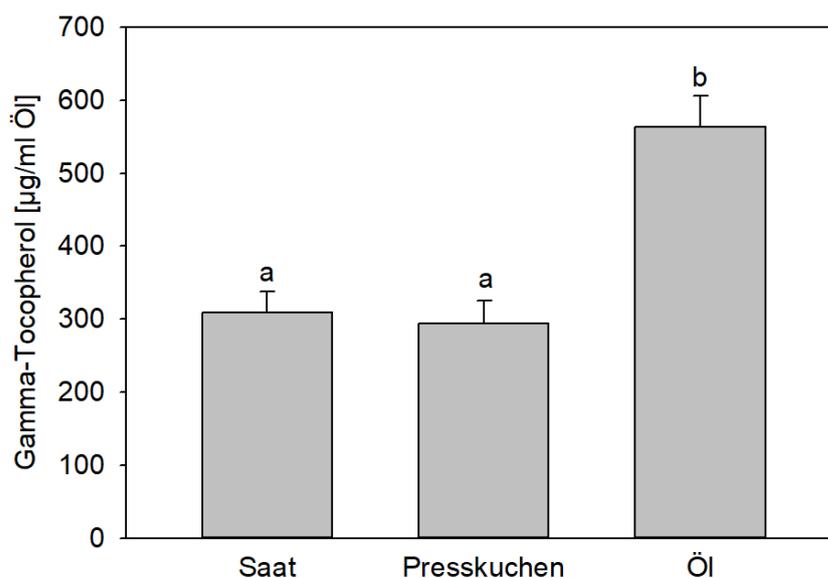


Abbildung 15: γ -Tocopherolgehalt in Leinsaat, -presskuchen und -öl. Die Daten sind als MW+SD dargestellt; $n=8$. Unterschiedliche Kleinbuchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied ($p < 0,05$).

Aus Abbildung 15 ist ein signifikanter Unterschied zwischen Saat und Öl bzw. Presskuchen und Öl ersichtlich ($p < 0,05$). Saat und Presskuchen unterschieden sich nicht signifikant.

Die Ergebnisse für δ -Tocopherol waren ähnlich zu jenen von α -Tocopherol. Auch hier konnte ein signifikanter Unterschied zwischen Saat und Presskuchen bzw. Öl und Presskuchen ($p < 0,05$), jedoch nicht zwischen Saat und Öl, festgestellt werden. Der ermittelte δ -Tocopherolgehalt betrug $7,8 \pm 2,2 \mu\text{g/ml}$ für Leinsaat, $21,1 \pm 15,5 \mu\text{g/ml}$ für Leinpresskuchen und $8,7 \pm 2,4 \mu\text{g/ml}$ für Leinöl.

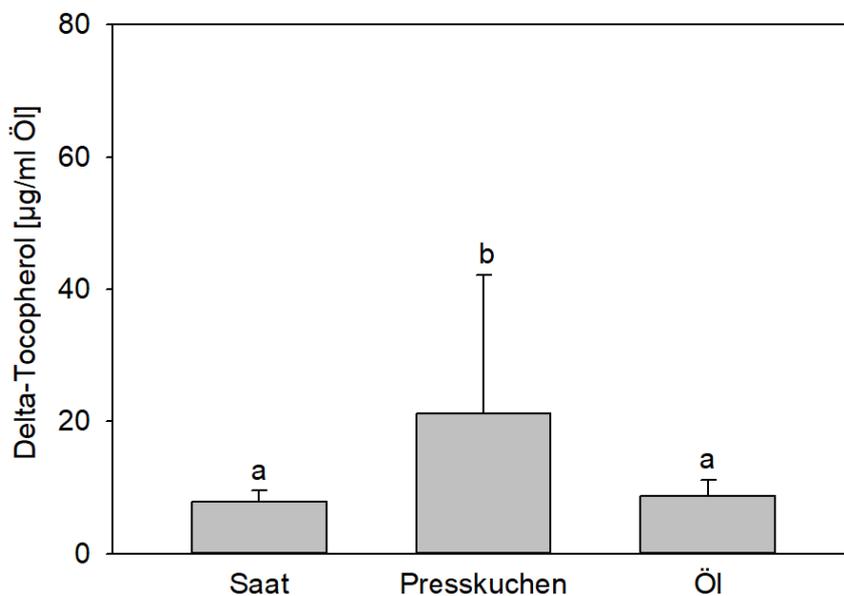


Abbildung 16: δ -Tocopherolgehalt in Leinsaat, -presskuchen und -öl. Die Daten sind als MW+SD dargestellt; $n=8$. Unterschiedliche Kleinbuchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied ($p < 0,05$).

Durch Addition der Konzentrationen der einzelnen Tocopherol-Homologe wurde der Gesamttocopherolgehalt ermittelt, welcher in Abbildung 17 ersichtlich ist. Es konnte ein signifikanter Unterschied ($p < 0,05$) zwischen Leinsaat, -öl und -presskuchen ermittelt werden. Das Öl hatte mit $653,5 \pm 49,6 \mu\text{g/ml}$ den höchsten Gesamttocopherolgehalt, gefolgt vom Presskuchen mit $465,3 \pm 48,2 \mu\text{g/ml}$ und der Saat mit $381,7 \pm 29,8 \mu\text{g/ml}$.

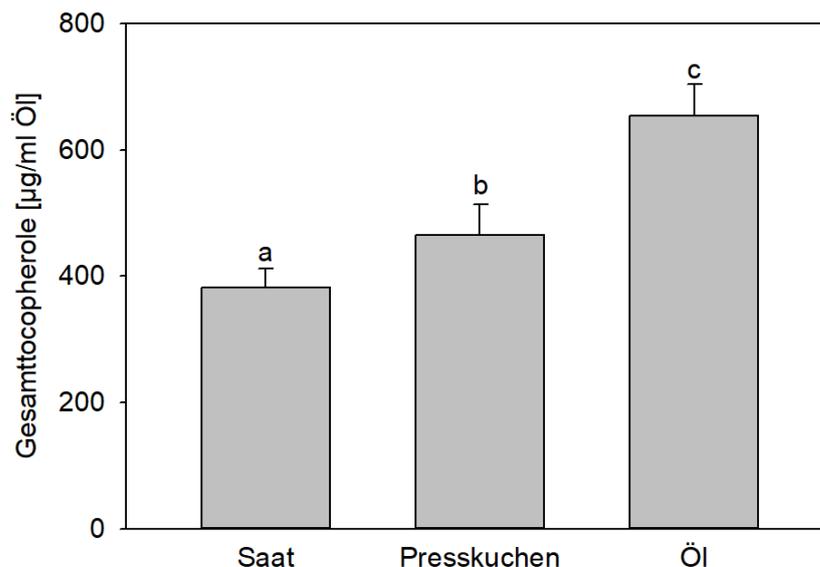


Abbildung 17: Gesamt-tocopherolgehalt in Leinsaat, -presskuchen und -öl. Die Daten sind als MW+SD dargestellt; n=8. Unterschiedliche Kleinbuchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied ($p < 0,05$).

5.2 Lipidoxidationsmarker in Leinöl, Leinsaat und Leinpresskuchen

5.2.1 Hexanalgehalt

Zur Beurteilung des Oxidationsstatus wurde der Hexanalgehalt mittels HS-GC/MS analysiert. In Abbildung 18 wurden die Ergebnisse für Saat, Presskuchen und Öl veranschaulicht.

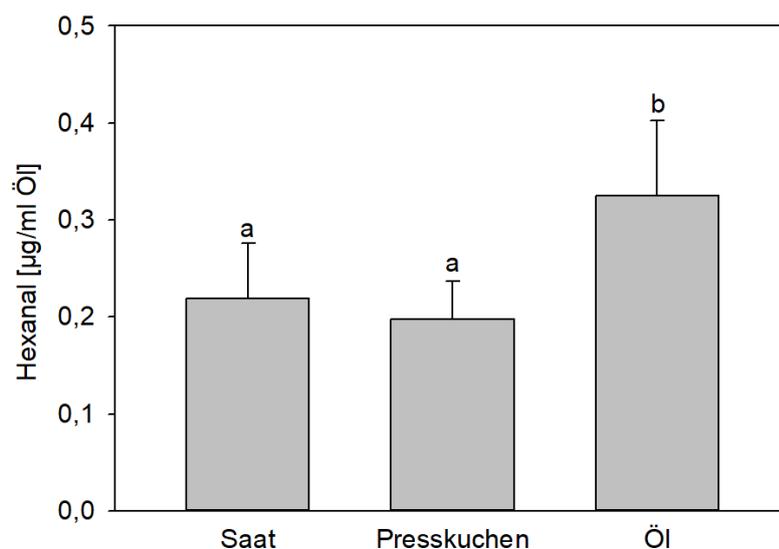


Abbildung 18: Hexanalgehalt in Leinsaat, -presskuchen und -öl. Die Daten sind als Median+SD; n=8. Unterschiedliche Kleinbuchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied ($p < 0,05$).

Es konnte gezeigt werden, dass Leinöl mit $0,33 \pm 0,07 \mu\text{g/ml}$ Öl einen signifikant höheren Gehalt als Saat und Presskuchen aufweist ($p < 0,05$). Zwischen Leinsaat ($0,22 \pm 0,05 \mu\text{g/ml}$ Öl) und Presskuchen ($0,20 \pm 0,03 \mu\text{g/ml}$ Öl) gab es keinen signifikanten Unterschied.

5.2.2 Peroxidzahl

Neben dem Gehalt an Hexanal wurde auch die Peroxidzahl zur Beurteilung des Oxidationsstatus herangezogen. Sie wurde in den extrahierten Ölen von Saat und Presskuchen, sowie in den kaltgepressten Ölen bestimmt. In Abbildung 19 sind die Ergebnisse der Analyse mittels Titration ersichtlich.

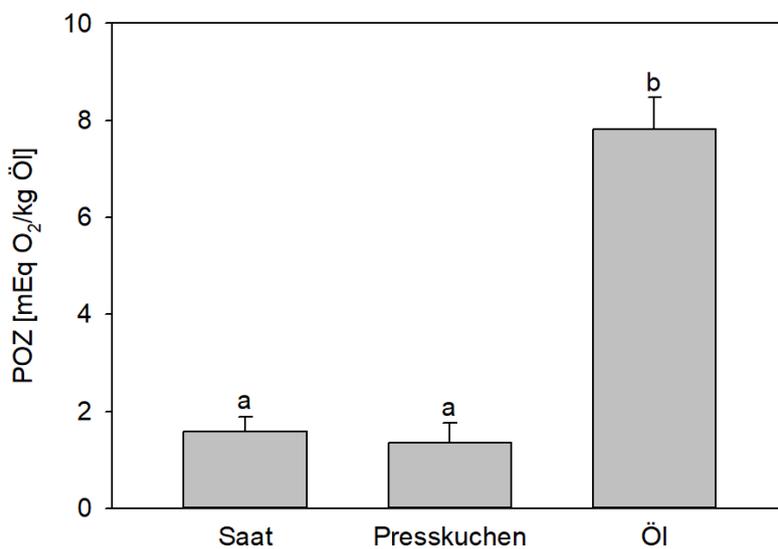


Abbildung 19: Peroxidzahl von Leinsaat, -presskuchen und -öl. Die Daten sind als MW+SD dargestellt; n=8. Unterschiedliche Kleinbuchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied ($p < 0,05$).

Es ist deutlich zu erkennen, dass es zwischen Öl und Saat bzw. Öl und Presskuchen einen signifikanten Unterschied gab ($p < 0,05$). Die POZ von Presskuchen und Saat unterschied sich nicht signifikant. Das kaltgepresste Leinöl, welches analysiert wurde, wies eine POZ von $7,8 \pm 0,67 \text{ mEq O}_2/\text{kg}$ Öl auf. Im Vergleich dazu, betrug sie für Saat $1,6 \pm 0,3 \text{ mEq O}_2/\text{kg}$ Öl und für Presskuchen $1,3 \pm 0,4 \text{ mEq O}_2/\text{kg}$ Öl.

5.3 Natürliche Antioxidantien in Hanföl, Hanfsaat und Hanfpresskuchen

5.3.1 Polyphenolgehalt

Die ermittelten Ergebnisse für den Polyphenolgehalt sind in Abbildung 20 dargestellt. Die Analyse mittels Spektralphotometrie ergab einen Gesamtpolyphenolgehalt von $144,5 \pm 5,3$ mg GAE/100 g für Saat und $265,3 \pm 7,3$ mg GAE/100 g für Presskuchen. Diese Werte unterschieden sich statistisch signifikant voneinander ($p < 0,05$). Das Ergebnis für das kaltgepresste Hanföl von $0,32 \pm 0,20$ mg GAE/100 g war signifikant niedriger als für die Saat und den Presskuchen ($p < 0,05$).

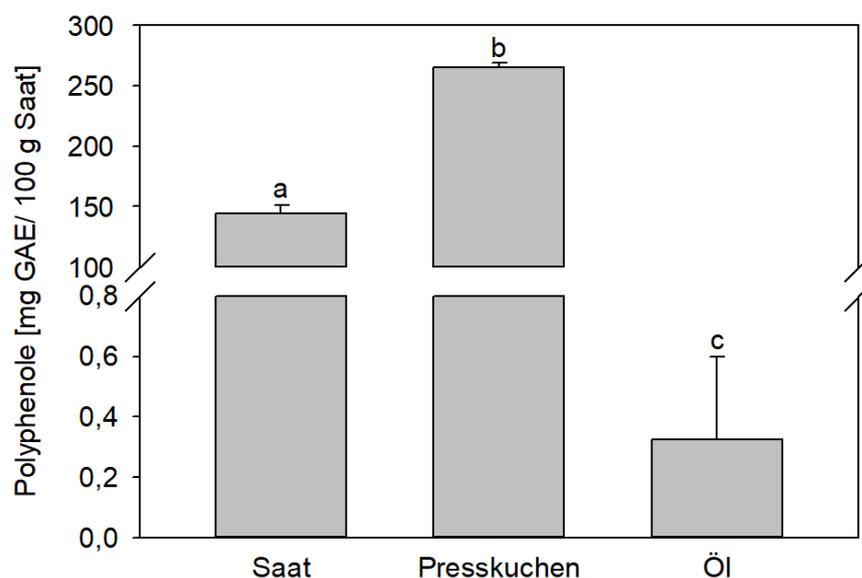


Abbildung 20: Polyphenolgehalt in Hanfsaat, -presskuchen und -öl. Die Daten sind als Median+SD dargestellt; n=8. Unterschiedliche Kleinbuchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied ($p < 0,05$).

5.3.2 Tocopherolgehalt

Der α -, γ - und δ -Tocopherolgehalt wurde im kaltgepressten Hanföl sowie in den extrahierten Ölen von Hanfsaat und -presskuchen bestimmt. In den Abbildungen 21-23 sind die Ergebnisse dieser Analyse dargestellt.

Ähnlich wie bei Lein, war auch bei Hanf der α -Tocopherolgehalt im Presskuchen mit $435,2 \pm 190,2$ $\mu\text{g/ml}$ am höchsten. Aus Abbildung 21 ist ersichtlich, dass es einen statistisch signifikanten Unterschied zwischen Saat und Presskuchen bzw. Öl und Presskuchen gab ($p < 0,05$). Für Hanfsaat und Hanföl wurden α -Tocopherolgehalte von $119,4 \pm 8,6$ $\mu\text{g/ml}$ Öl und $164,6 \pm 57,4$ $\mu\text{g/ml}$ Öl ermittelt, welche sich ebenfalls signifikant unterschieden ($p < 0,05$).

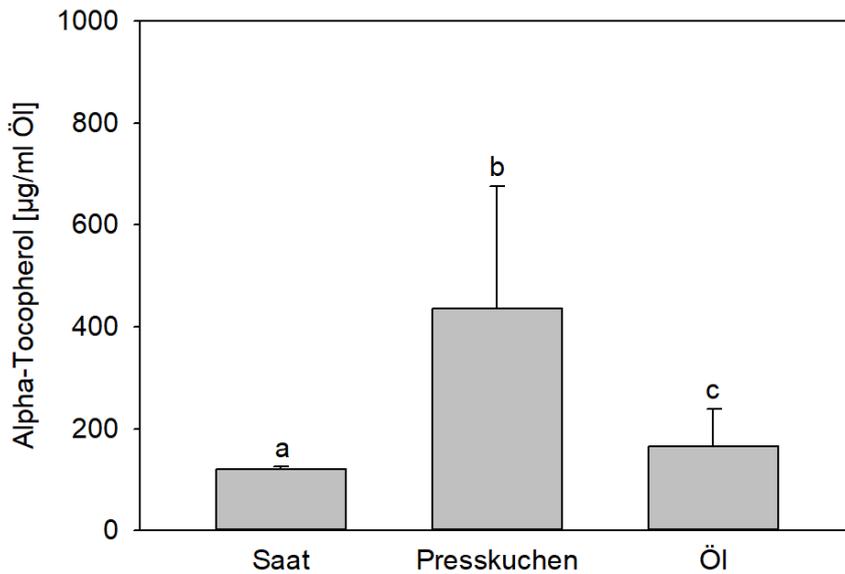


Abbildung 21: α -Tocopherolgehalt in Hanfsaat, -presskuchen und -öl. Daten dargestellt als Median+SD; n=8. a,b: unterschiedliche Kleinbuchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied ($p < 0,05$).

Der γ -Tocopherolgehalt war im Vergleich zu den anderen Tocopherol-Homologen im kaltgepressten Hanföl mit $1072,5 \pm 80,2 \mu\text{g/ml Öl}$ am höchsten. Aus Abbildung 22 ist zu erkennen, dass es einen statistisch signifikanten Unterschied zwischen Saat, Presskuchen und Öl gab ($p < 0,05$). Für das extrahierte Öl aus der Saat und dem Presskuchen ergab sich ein γ -Tocopherolgehalt von $578,9 \pm 46,7 \mu\text{g/ml Öl}$ und $384,1 \pm 69,7 \mu\text{g/ml Öl}$.

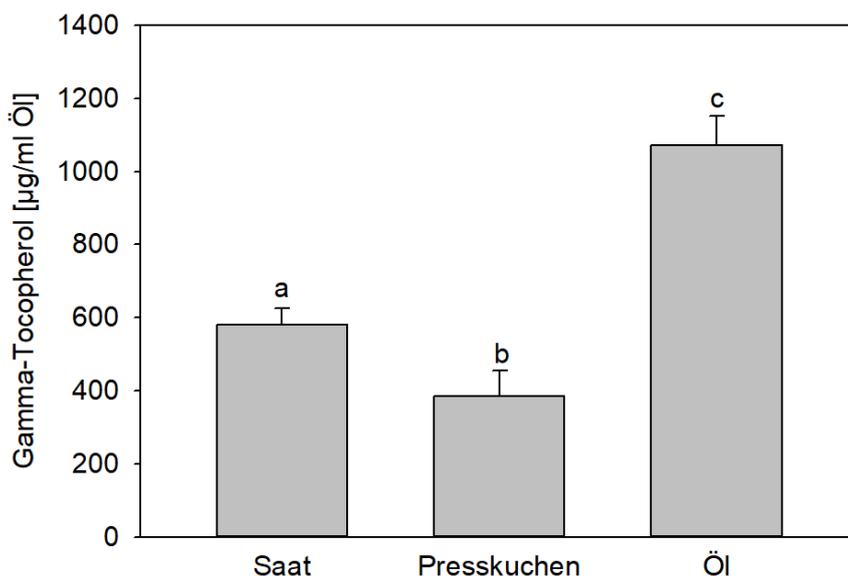


Abbildung 22: γ -Tocopherolgehalt in Hanfsaat, -presskuchen und -öl. Die Daten sind als MW+SD dargestellt; n=8. Unterschiedliche Kleinbuchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied ($p < 0,05$).

Die Ergebnisse der Analyse von δ -Tocopherol sind in Abbildung 23 dargestellt. Für Hanfsaat wurde ein δ -Tocopherolgehalt von $34,1 \pm 2,9 \mu\text{g/ml}$ Öl ermittelt. Dieser war signifikant niedriger als im Hanföl und Hanfpresskuchen ($p < 0,05$). Die Ergebnisse für Öl und Presskuchen waren nahezu gleich und betragen $55,6 \pm 3,9 \mu\text{g/ml}$ Öl und $51,3 \pm 7,8 \mu\text{g/ml}$ Öl.

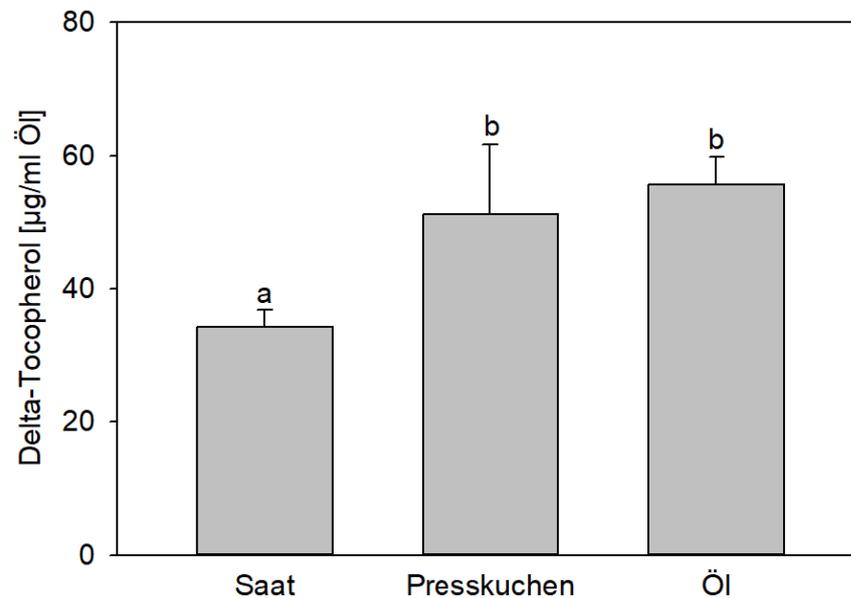


Abbildung 23: δ -Tocopherolgehalt in Hanfsaat, -presskuchen und -öl. Die Daten sind als Median+SD dargestellt; $n=8$. Unterschiedliche Kleinbuchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied ($p < 0,05$).

Wie auch bei Lein, wurde für Hanf der Gesamttocopherolgehalt durch Addition der Konzentrationen der einzelnen Tocopherol-Homologe ermittelt (Abbildung 24). Hier war der Gesamttocopherolgehalt von Hanföl mit $1300,4 \pm 113,9 \mu\text{g/ml}$ signifikant höher im Vergleich zum Gehalt in der Saat und dem Presskuchen ($p < 0,05$). Der Unterschied zwischen Saat mit $733,6 \pm 56,2 \mu\text{g/ml}$ und Presskuchen mit $816,3 \pm 253,8 \mu\text{g/ml}$ war statistisch nicht signifikant.

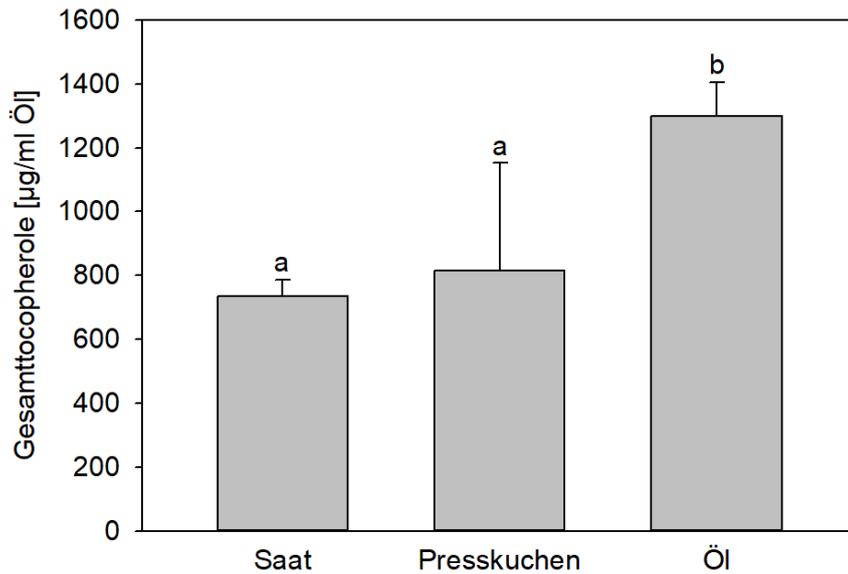


Abbildung 24: Gesamt-tocopherolgehalt in Hanfsaat, -presskuchen und -öl. Die Daten sind als Median+SD dargestellt; n=8. Unterschiedliche Kleinbuchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied ($p < 0,05$).

5.4 Lipidoxidationsmarker in Hanföl, Hanfsaat und Hanfpresskuchen

5.4.1 Hexanalgehalt

Das flüchtige Aldehyd Hexanal wurde auch im kaltgepressten Hanföl, der Hanfsaat sowie im Hanfpresskuchen analysiert. In Abbildung 25 sind die ermittelten Hexanalgehalte dargestellt.

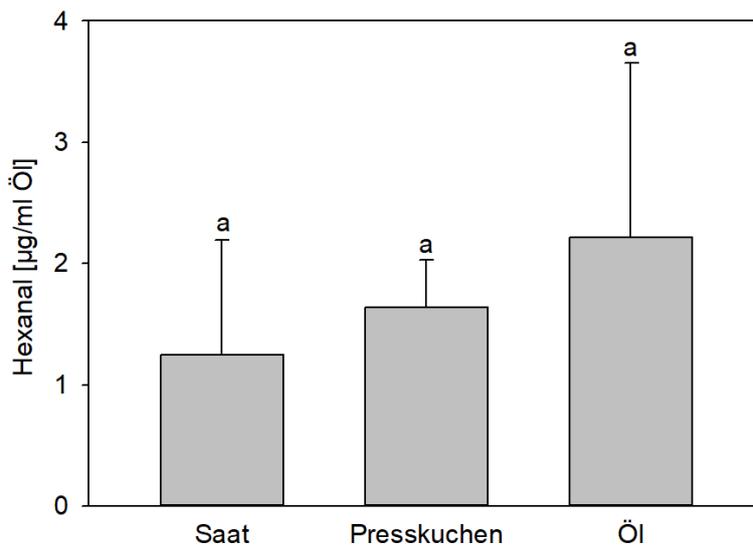


Abbildung 25: Hexanalgehalt in Hanfsaat, -presskuchen und -öl. Die Daten sind als Median+SD dargestellt; n=8. Unterschiedliche Kleinbuchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied ($p < 0,05$).

Es gab keinen statistisch signifikanten Unterschied zwischen der Saat, dem daraus kaltgepressten Öl und dem nach der Pressung entstandenen Presskuchen. Die Analyse ergab Hexanalgehalte von $1,24 \pm 0,92 \mu\text{g/ml}$ Öl, $2,22 \pm 1,40 \mu\text{g/ml}$ Öl und $1,64 \pm 0,27 \mu\text{g/ml}$ Öl für Saat, Öl und Presskuchen.

5.4.2 Peroxidzahl

Zur Beurteilung der Qualität von Lebensmitteln wird die POZ herangezogen. Sie sollte bei nativen und nicht raffinierten Ölen, mit Ausnahme von Olivenöl, nicht höher als $10 \text{ mEq O}_2/\text{kg}$ Öl sein. Die POZ im kaltgepressten Öl war deutlich höher als in der Saat und im Presskuchen. ($p < 0,05$) (Abbildung 26).



Abbildung 26: Peroxidzahl von Hanfsaat, -presskuchen und -öl. Die Daten sind als MW+SD dargestellt; $n=8$. Unterschiedliche Kleinbuchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied ($p < 0,05$).

Die POZ für Saat und Presskuchen war mit $1,7 \pm 0,2 \text{ mEq O}_2/\text{kg}$ Öl und $1,8 \pm 0,3 \text{ mEq O}_2/\text{kg}$ Öl sehr ähnlich und unterschied sich auch nicht signifikant. Für das Öl betrug die POZ $8,2 \pm 0,6 \text{ mEq O}_2/\text{kg}$ Öl.

5.5 Natürliche Antioxidantien in Distelöl, Distelsaat und Distelpresskuchen

5.5.1 Polyphenolgehalt

Die Ergebnisse der Analyse des Polyphenolgehaltes von Distelsaat, -öl und -presskuchen sind in Abbildung 27 veranschaulicht. Es ist eine Ähnlichkeit zu den Ergebnissen von Lein und Hanf zu erkennen. Der Wert für das kaltgepresste Distelöl war mit $0,82 \pm 0,11$ mg GAE/100 g sehr niedrig und unterschied sich signifikant von Saat und Presskuchen ($p < 0,05$). Der ermittelte Polyphenolgehalt von Distelsaat betrug $532,6 \pm 61,4$ mg GAE/100 g. Der Distelpresskuchen hatte mit $616,4 \pm 25,6$ mg GAE/100 g den höchsten Gehalt an Polyphenolen, und unterschied sich auch signifikant von der Saat ($p < 0,05$).

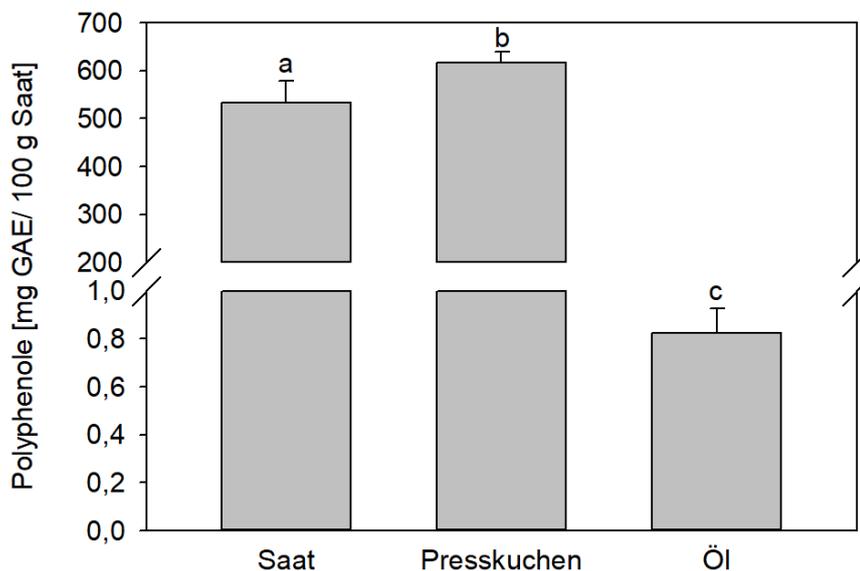


Abbildung 27: Polyphenolgehalt in Distelsaat, -presskuchen und -öl. Die Daten sind als Median+SD dargestellt; n=8. Unterschiedliche Kleinbuchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied ($p < 0,05$).

5.5.2 Tocopherolgehalt

Das bedeutendste Tocopherol in Distelsaat, -öl und -presskuchen ist α -Tocopherol, welches auch die höchste biologische Aktivität aufweist. Für die Saat betrug der α -Tocopherolgehalt $1198,0 \pm 88,6$ $\mu\text{g/ml}$ Öl, und ist somit signifikant niedriger als im Distelpresskuchen und Distelöl ($p < 0,05$). Des Weiteren ist aus Abbildung 28 ersichtlich, dass es keinen signifikanten Unterschied zwischen Presskuchen und Öl gab. Bei der Analyse wurden Werte von $2396,3 \pm 463,8$ $\mu\text{g/ml}$ für das extrahierte Öl aus dem Presskuchen und $1938,1 \pm 48,5$ $\mu\text{g/ml}$ für das kaltgepresste Distelöl ermittelt.

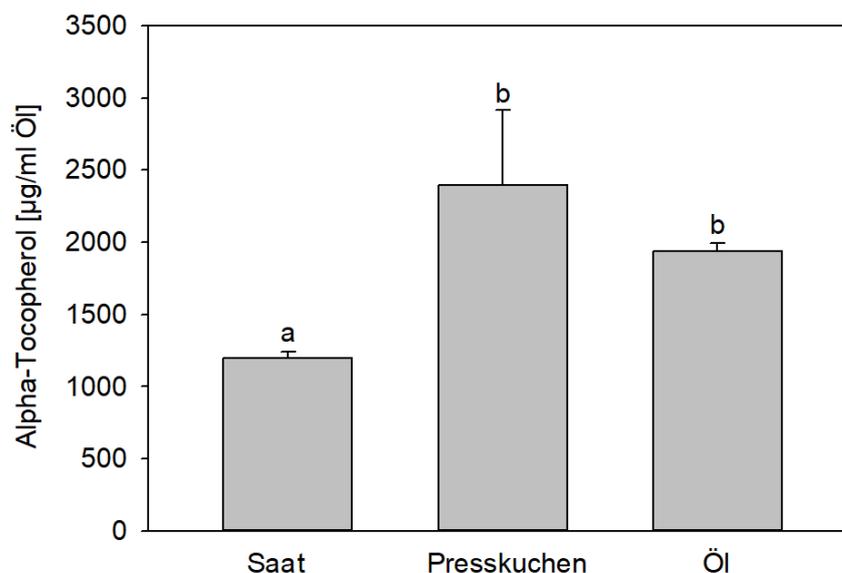


Abbildung 28: α -Tocopherolgehalt in Distelsaat, -presskuchen und -öl. Die Daten sind als Median+SD dargestellt; $n=8$. Unterschiedliche Kleinbuchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied ($p < 0,05$).

Der Gehalt an γ -Tocopherol war im Gegensatz zu α -Tocopherol nur sehr gering, besonders in der Saat und im Öl. Die Analyse ergab einen Gehalt von $164,4 \pm 1,8$ µg/ml Öl im Distelpresskuchen. Dieser war signifikant höher ($p < 0,05$) als der γ -Tocopherolgehalt in Saat ($66,0 \pm 5,4$ µg/ml Öl) und im kaltgepressten Öl ($60,8 \pm 6,3$ µg/ml Öl).

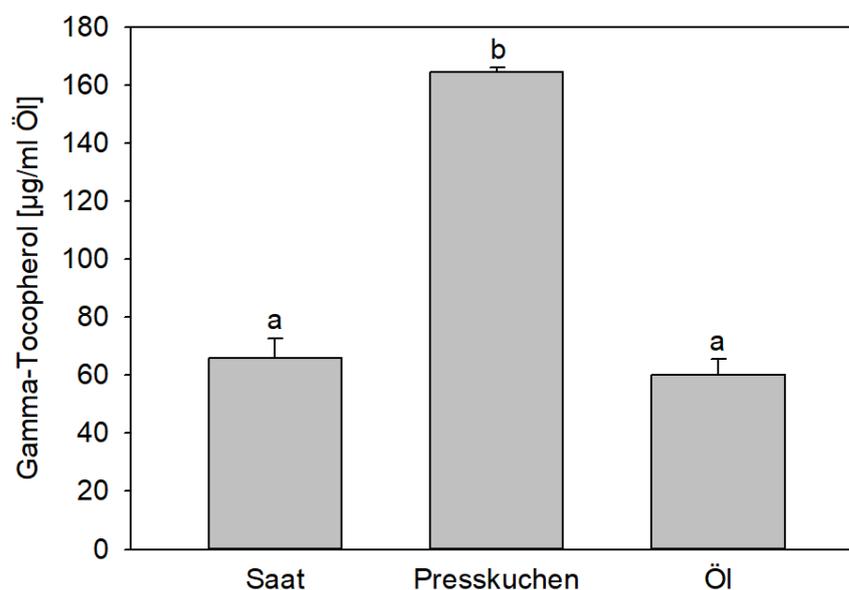


Abbildung 29: γ -Tocopherolgehalt in Distelsaat, -presskuchen und -öl. Die Daten sind als Median+SD dargestellt; $n=8$. Unterschiedliche Kleinbuchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied ($p < 0,05$).

Die δ -Tocopherolgehalte waren im Vergleich zum dominierenden α -Tocopherol ebenfalls recht niedrig. Die Tocopherol-Werte in der Saat ($4,8 \pm 1,1 \mu\text{g/ml Öl}$) und im Öl ($11,6 \pm 2,2 \mu\text{g/ml Öl}$) waren signifikant ($p < 0,05$) niedriger als im Presskuchen ($27,9 \pm 11,9 \mu\text{g/ml Öl}$).

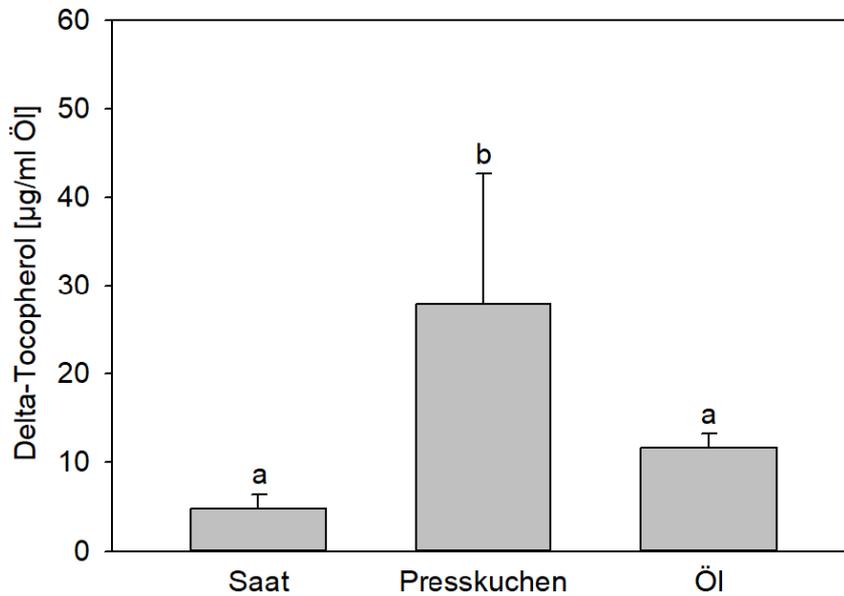


Abbildung 30: δ -Tocopherolgehalt in Distelsaat, -presskuchen und -öl. Die Daten sind als Median+SD dargestellt; $n=8$. Unterschiedliche Kleinbuchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied ($p < 0,05$).

Im Gegensatz zu Lein und Hanf zeigte bei Distel der Presskuchen den höchsten Gesamttocopherolgehalt. Dieser war mit $2584,4 \pm 462,3 \mu\text{g/ml}$ signifikant höher als im Distelöl mit $1569,7 \pm 51,5 \mu\text{g/ml}$. Der Gehalt an Tocopherolen in der Distelsaat war mit $1269,4 \pm 92,1 \mu\text{g/ml}$ signifikant niedriger verglichen zum Öl und zum Presskuchen ($p < 0,05$).

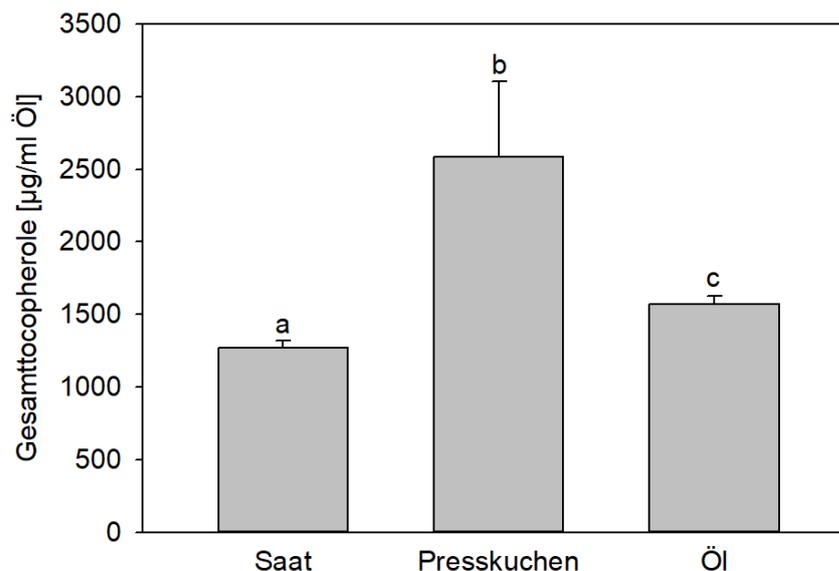


Abbildung 31: Gesamttocopherolgehalt in Distelsaat, -presskuchen und -öl. Die Daten sind als Median+SD dargestellt; n=8. Unterschiedliche Kleinbuchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied ($p < 0,05$).

5.6 Lipidoxidationsmarker in Distelöl, Distelsaat und Distelpresskuchen

5.6.1 Hexanalgehalt

In Abbildung 32 sind die Hexanalgehalte, welche mittels HS-GC/MS ermittelt wurden, dargestellt. Die Werte im kaltgepressten Öl waren signifikant höher als in Saat und Presskuchen ($p < 0,05$). Auch zwischen Saat und Presskuchen gab es einen statistisch signifikanten Unterschied ($p < 0,05$).

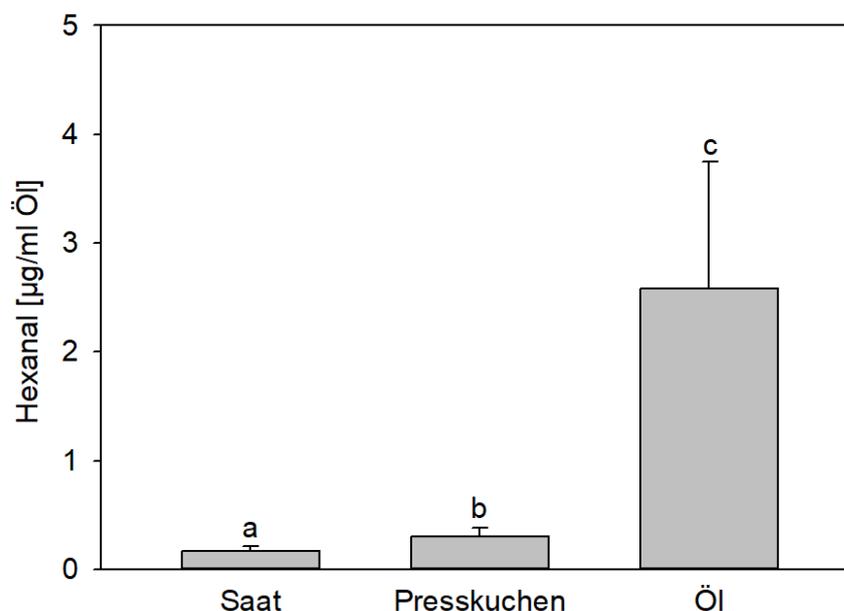


Abbildung 32: Hexanalgehalt in Distelsaat, -presskuchen und -öl. Die Daten sind als Median+SD dargestellt; n=8. Unterschiedliche Kleinbuchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied ($p < 0,05$).

Aus Abbildung 32 ist ersichtlich, dass der Hexanalgehalt für Distelsaat $0,17 \pm 0,05 \mu\text{g/ml}$ Öl betrug. Die Analyse von Presskuchen und Öl ergab einen Gehalt von $0,31 \pm 0,09 \mu\text{g/ml}$ Öl und $2,58 \pm 0,74 \mu\text{g/ml}$ Öl.

5.6.2 Peroxidzahl

Auch im kaltgepressten Distelöl, sowie im extrahierten Öl aus Distelsaat und Distelpresskuchen, wurde die POZ bestimmt (Abbildung 33). Die POZ in der Saat lag unter der Nachweisgrenze von $0,4 \text{ mEq O}_2/\text{kg}$ und konnte daher nicht ermittelt werden. Die Werte für das Öl und den Presskuchen waren nahezu gleich und unterschieden sich nicht signifikant. Mittels Titration wurde für das Distelöl eine POZ von $2,5 \pm 0,90 \text{ mEq O}_2/\text{kg}$ und für den Distelpresskuchen eine POZ von $2,1 \pm 1,3 \text{ mEq O}_2/\text{kg}$ ermittelt.

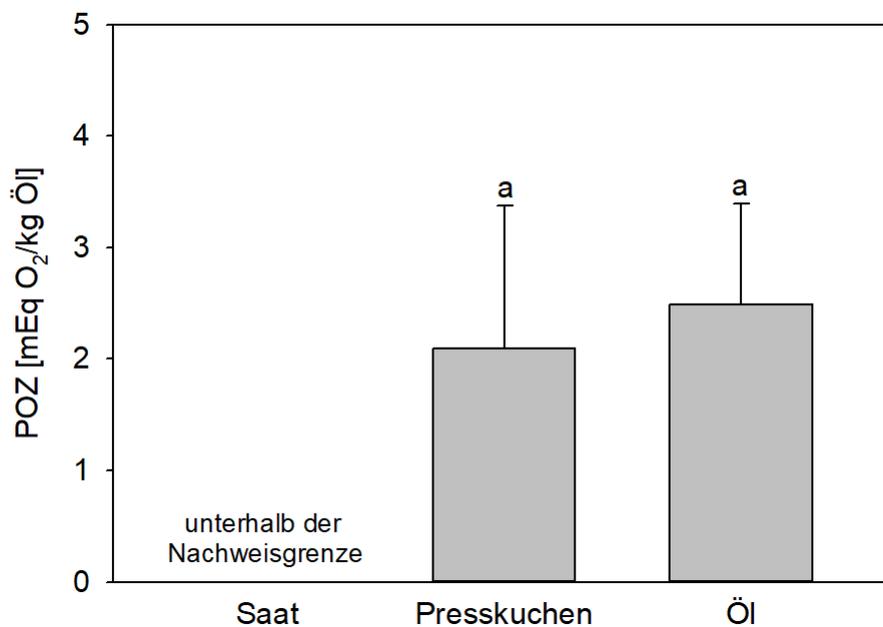


Abbildung 33: Peroxidzahl von Hanfsaat, -presskuchen und -öl. Die Daten sind als MW+SD dargestellt; n=8. Unterschiedliche Kleinbuchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied ($p < 0,05$).

5.7 Korrelation zwischen Polyphenolgehalt und Peroxidzahl in Saat, Presskuchen und Öl

Um den Zusammenhang zwischen Polyphenolgehalt und Peroxidzahl zu ermitteln, wurde eine Korrelationsanalyse durchgeführt. Dazu wurden die Ergebnisse von Lein, Hanf und Distel zusammengefasst und analysiert. In Abbildung 34 sind die Streudiagramme der Korrelation des Polyphenolgehaltes mit der Peroxidzahl dargestellt. Für die Saat und das Öl konnte ein

signifikanter negativer Zusammenhang ermittelt werden ($p < 0,05$). Für die Saaten und die kaltgepressten Öle betrug der Spearman-Korrelationskoeffizient $r = -0,781$ und $r = -0,557$. Bezüglich der Presskuchen konnte kein signifikanter Zusammenhang zwischen Polyphenolgehalt und Peroxidzahl festgestellt werden ($p > 0,05$).

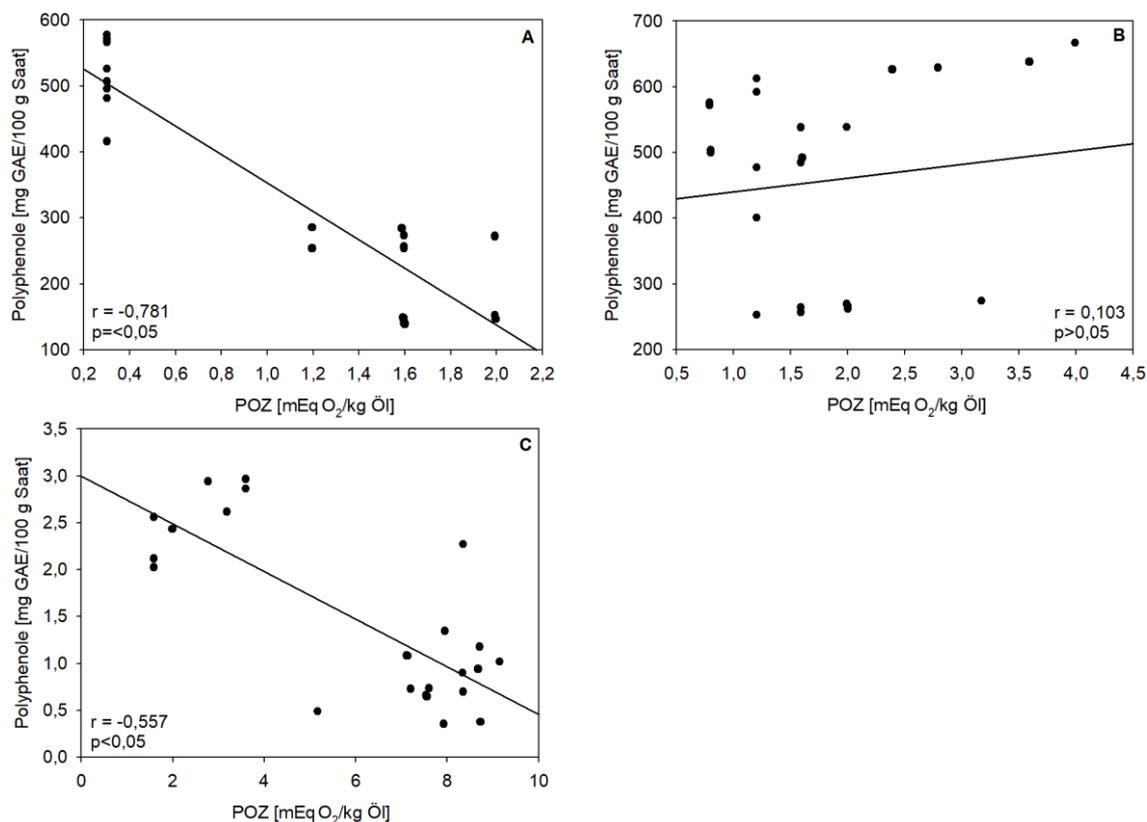


Abbildung 34: Korrelation zwischen Polyphenolgehalt und Peroxidzahl in Saat (A), Presskuchen (B) und Öl (C); $n=24$.

6 Diskussion

Im Zuge dieser Arbeit wurde erstmals der Einfluss natürlicher Antioxidantien auf die Lipidoxidation in kaltgepressten Lein-, Hanf- und Distelölen sowie den entsprechenden Saaten und nach der Kaltpressung entstandenen Presskuchen analysiert. Im Mittelpunkt standen die Bestimmung des Gesamtpolyphenolgehaltes mittels Spektralphotometrie sowie die Untersuchung des Tocopherolgehaltes anhand von RP-HPLC/UV. Um den Oxidationszustand bewerten zu können, wurden unterschiedliche Lipidoxidationsmarker bestimmt. Der Fokus lag hier auf der Bestimmung der Peroxidzahl durch Titration und der Analyse des sekundären Lipidoxidationsmarkers Hexanal mittels HS-GC/MS.

6.1 Polyphenolgehalt entlang der Produktionskette kaltgepresster Öle

Der Polyphenolgehalt von kaltgepressten Lein-, Hanf- und Distelölen entlang der Produktionskette wurde im Rahmen dieser Studie zum ersten Mal analysiert. Die Polyphenolgehalte von Distelsaat ($532,6 \pm 61,4$ mg GAE/100 g Saat), Distelpresskuchen ($616,4 \pm 25,6$ mg GAE/100g Saat) und Distelöl ($0,82 \pm 0,11$ mg GAE/100 g Saat), welche im Zuge dieser Arbeit analysiert wurden, sind mit der Literatur vergleichbar. Der von Aydeniz et al. (2014) ermittelte Wert für Distelöl lag bei $2,62 \pm 0,20$ mg GAE/100 g. Al Surmi et al. (2016) analysierten Distelpresskuchen und kamen zu einem Polyphenolgehalt von 452,5 - 677,3 mg GAE/100 g je nach Art der Sorte. Gemäß den Ergebnissen von Sreeramulu und Raghunath (2011) wurde für Distelsaat ein Gehalt von $599 \pm 51,5$ mg GAE/100 g ermittelt.

Bezüglich der Leinsaat wurde im Laufe dieser Studie ein Polyphenolgehalt von $271,3 \pm 13,1$ mg GAE/100 g Saat analysiert. Gemäß den Resultaten von Alu'datt et al. (2017) wurde ein Gehalt von 209 mg GAE/100 g bzw. 351 mg GAE/100 g je nach verwendetem Lösungsmittel analysiert. Die Werte in der Literatur variieren jedoch stark, so ermittelten Gutiérrez et al. (2010) einen Gehalt von $72,5 \pm 0,22$ mg GAE/100 g, Sreeramulu und Raghunath (2011) einen Gehalt von $119 \pm 11,0$ mg GAE/100 g, während Bozan und Temelli (2008) mit 1670 mg GAE/100 g auf einen deutlich höheren Gehalt kamen.

Für den Leinpresskuchen wurde in der vorliegenden Studie ein Gesamtpolyphenolgehalt von $500,4 \pm 49,6$ mg GAE/100 g festgestellt. Teh et al. (2014) untersuchten ebenfalls Leinpresskuchen und kamen zu einem Ergebnis von $774,3 \pm 2,1$ mg GAE/100 g. Der Gehalt an Polyphenolen im Leinöl war mit $0,27 \pm 0,11$ mg GAE/100 g Saat in der vorliegenden Arbeit sehr niedrig. Dieser Wert war niedriger als die Ergebnisse in der Literatur. Zhang et al. (2017)

ermittelten beispielsweise einen Gesamtpolyphenolgehalt von $7,63 \pm 0,65$ mg GAE/100 g während Siger et al. (2008) auf einen Gehalt von $1,14 \pm 0,03$ mg CAE/100 g kamen.

Unter allen analysierten Saaten hatte die Hanfsaat mit $144,5 \pm 5,3$ mg GAE/100 g den niedrigsten Polyphenolgehalt. Dieser ist mit einem Wert von $221,0 \pm 8,0$ mg GAE/100 g, welcher von Frassinetti et al. (2018) ermittelt wurde, vergleichbar. Der Gehalt für den Hanfpresskuchen ist mit $265,3 \pm 7,3$ mg GAE/100 g niedriger, verglichen mit dem Ergebnis von $733,3 \pm 1,53$ mg GAE/100 g, welches von Teh et al. (2014) erzielt wurde. Wie auch schon bei Leinöl und Distelöl ist der Polyphenolgehalt von Hanföl mit $0,32 \pm 0,2$ mg GAE/100 g sehr niedrig. Siger et al. (2008) untersuchten verschiedene kaltgepresste Öle auf ihren Gehalt an Polyphenolen, darunter auch Hanföl, welches einen Gehalt von $2,45 \pm 0,05$ mg CAE/100 g aufwies.

Verschiedene Faktoren entlang der Produktionskette von Ölen können einen Einfluss auf den Gesamtpolyphenolgehalt haben. Dazu zählen die Auswahl des Cultivar, der Anbau der Saat, die Erntebedingungen sowie das Klima. Agronomische Faktoren, wie die Bestandsdichte (pro m²) und der Einsatz von Düngemittel können die Saat qualitativ und quantitativ beeinflussen und in weiterer Folge auch den Polyphenolgehalt im gepressten Öl (Faugno et al., 2019). Aus diesen Gründen können die Ergebnisse in der Literatur stark variieren. Außerdem kann der Gehalt an Polyphenolen auch durch Parameter während der Kaltpressung wie zum Beispiel Temperatur, beeinflusst werden. Faugno et al. (2019) beobachteten in ihrer Studie, dass eine Presstemperatur von 40 °C die Extraktion der Flavonoide verbessern konnte. Eine Erhöhung der Temperatur auf 70 °C führte zu einer Abnahme dieser Verbindungen.

Im Zuge der vorliegenden Studie konnte gezeigt werden, dass der Oxidationsstatus ebenfalls mit dem Polyphenolgehalt zusammenhängen kann. Für die Saaten und kaltgepressten Öle konnte ein signifikanter negativer Zusammenhang ($p < 0,05$) zwischen dem Polyphenolgehalt und der Peroxidzahl festgestellt werden.

Wie angenommen, konnte nur ein geringer Teil der Polyphenole im Zuge der Kaltpressung in das Öl extrahiert werden. Daher wurde auch für alle analysierten Sorten, der höchste Gehalt im Presskuchen gefunden. Dies könnte daran liegen, dass die Polyphenole hydrophil sind (Tsao, 2010). Außerdem führt die Autoxidation zu einer Instabilität der Polyphenole. Sie sind bei Anwesenheit von Sauerstoff anfällig für Oxidation und in weiterer Folge kommt es zur Bildung von Chinonen. Im Zuge der Lipidoxidation kann es daher zu einer Abnahme der Polyphenolkonzentration kommen (Deng et al., 2018). Dies könnte die sehr niedrigen Polyphenolgehalte im Öl erklären, da die Öle während der Kaltpressung Sauerstoff ausgesetzt sind. Dadurch sind sie auch anfälliger für die Lipidoxidation. In der Saat und im Presskuchen

könnten die Polyphenole hingegen durch die Matrix vor Lipidoxidation geschützt werden. Der Gehalt sowie die oxidative Stabilität der Polyphenole könnte durch Optimierungsschritte während der Kaltpressung verbessert werden. Dies könnte durch eine Unterlassung der Wärmebehandlung der Saat, den Ausschluss von Sauerstoff während der Pressung oder die Verwendung von Trockeneis während der Konditionierung erzielt werden (Grosshagauer et al., 2019).

Ähnliche Ergebnisse wie in der vorliegenden Studie, wurden bei der Analyse von anderen Saaten und Nüssen sowie den daraus gewonnenen Ölen und Presskuchen erzielt (Ojeda-Amador et al., 2018; Ribeiro et al., 2017; Slatnar et al., 2014; Terpinc et al., 2012). Terpinc et al. (2012) untersuchten im Rahmen ihrer Studie phenolische Verbindungen in Leindotteröl, -saat und -presskuchen. Dabei konnte im Presskuchen mit 1666 ± 40 mg CAE/100 g der höchste Gehalt an Polyphenolen nachgewiesen werden, während er in der Saat mit 1536 ± 91 mg CAE/100 g etwas niedriger und im Öl mit $9,1 \pm 0,6$ mg CAE/100 g signifikant niedriger war ($p < 0,05$). In einer Studie von Ojeda-Amador et al. (2018) wurden Walnüsse sowie das daraus kaltgepresste Öl und der Presskuchen analysiert. Der Polyphenolgehalt im Presskuchen war mit 16,6 - 19,9 mg GAE/kg am höchsten. In den Walnusskernen wurde ein Gehalt von 10,0 - 12,5 mg GAE/kg ermittelt.

Eine Erklärung dafür könnte sein, dass durch den Pressvorgang ein Großteil des Öls aus der Saat entfernt wird und dadurch die phenolischen Verbindungen im Presskuchen konzentrierter sind. Im Walnussöl war der Gehalt niedriger als im Presskuchen, was an der Polarität der Polyphenole liegen könnte. Einige Polyphenole sind von Natur aus polar und werden daher vorzugsweise im Presskuchen zurückgehalten und gehen nicht in das Öl über (Ojeda-Amador et al., 2018). Bei der Analyse von Haselnusskernen, des kaltgepressten Öles und des Presskuchens kamen Slatnar et al. (2014) zu einem ähnlichen Ergebnis. Je nach Sorte lag der Polyphenolgehalt vom Presskuchen zwischen 848,4 - 1148,5 mg GAE/kg und von den Kernen zwischen 491,2 - 813,8 mg GAE/kg. Der Unterschied war für fast alle analysierten Sorten signifikant ($p < 0,05$). Der Gehalt in den unterschiedlichen Ölen war mit 0,1 - 0,2 mg GAE/g statistisch signifikant niedriger. Auch bei Traubenkernöl war der Polyphenolgehalt im Öl deutlich niedriger im Vergleich zu den Kernen. Nur etwa 0,01 % der Gesamtpolyphenole der Saat konnten im Öl gefunden werden. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass einige Polyphenole hydrophil sind und deshalb nicht in das Öl übergehen. Die Polyphenole blieben auch hier zum Großteil im Presskuchen der Traubenkerne zurück (Rombaut et al., 2015).

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Gehalt an Polyphenolen im Presskuchen am höchsten war. Das Öl wies hingegen den niedrigsten Gehalt auf. Die Polyphenolgehalte von Saat, Presskuchen und Öl unterschieden sich alle signifikant voneinander ($p < 0,05$). Alle untersuchten Sorten (Lein, Hanf, Distel) zeigten in dieser Hinsicht die gleichen Ergebnisse. Dies lässt darauf schließen, dass ein Großteil der Polyphenole während der Kaltpressung nicht in das Öl übergeht oder im Zuge der Lipidoxidation abgebaut wird. Außerdem könnte der höhere Polyphenolgehalt in der Saat und im Presskuchen durch den Schutz der Matrix erklärt werden. Dadurch sind die Polyphenole weniger anfällig für die Oxidation und könnten somit eine höhere oxidative Stabilität in der Saat und im Presskuchen besitzen.

6.2 Tocopherolgehalt entlang der Produktionskette kaltgepresster Öle

Im Zuge dieser Arbeit wurden die Tocopherole in den kaltgepressten Lein-, Distel- und Hanfölen sowie in den Ölphasen der Saaten und Presskuchen analysiert. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass sich die einzelnen Homologe während der Produktion unterschiedlich verhalten.

α -Tocopherol

Für α -Tocopherol konnte bei allen Proben ein gleicher Trend gezeigt werden. Hier war der Gehalt in allen untersuchten Presskuchen am höchsten, gefolgt von den kaltgepressten Ölen und der Saat. Bei Lein und Hanf unterschieden sich alle Werte signifikant ($p < 0,05$). Dies lässt vermuten, dass die Tocopherole durch die Matrix im Presskuchen vor der Lipidoxidation geschützt werden. Dieses Ergebnis könnte auch an der Aktivität der Lipoxygenase in der Saat liegen. Sie katalysiert die Lipidoxidation (Choe und Min, 2009) und in weiterer Folge kann es zu einem Abbau des α -Tocopherols kommen (Choe und Min, 2006).

Die Werte für α -Tocopherol, welche im Zuge dieser Studie ermittelt wurden, sind höher im Vergleich zu den Werten in der Literatur. Die α -Tocopherolgehalte für Leinsaat und -öl waren $65,9 \pm 2,0 \mu\text{g/ml}$ und $91,2 \pm 5,8 \mu\text{g/ml}$. Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass α -Tocopherol durch die Kaltpressung besser aus dem Öl extrahiert werden kann. Bozan und Temelli (2008) detektierten in der Leinsaat einen Gehalt von $2,77 \pm 0,028 \mu\text{g/ml}$. Im Gegensatz dazu wurde, wie auch im Zuge dieser Arbeit, im Leinöl mit $5,49 \pm 0,28 \mu\text{g/ml}$ ein höherer Gehalt ermittelt. In dieser Studie wurde für den Presskuchen ein α -Tocopherolgehalt von $119,9 \pm 18,1 \mu\text{g/ml}$ ermittelt. Franke et al. (2010) analysierten den Leinpresskuchen, konnten aber kein α -Tocopherol detektieren. Der höchste Gehalt an α -Tocopherol aller untersuchten Sorten wurde in Distelsaat, -öl und -presskuchen mit $1198,0 \pm 88,6 \mu\text{g/ml}$, $1938,1 \pm 48,5 \mu\text{g/ml}$ und

2396,3 ± 463,8 µg/ml gefunden. Auch hier sind die Werte von Bozan und Temelli (2008) mit 345,3 ± 13,5 µg/ml für die Saat und 410,0 ± 19,5 µg/ml für das Öl eindeutig niedriger als in der vorliegenden Studie. Aydeniz et al. (2014) hingegen ermittelten einen Wert von 1888,7 ± 15,4 µg/ml für kaltgepresstes Distelöl. Die Ergebnisse von Franke et al. (2010) konnten die Ergebnisse der vorliegenden Studie nicht bestätigen. Sie detektierten 612,9 ± 14,0 µg/ml für Distelöl, 453,4 ± 5,8 µg/ml für Distelsaat und 179,4 ± 0,0 µg/ml für Distelpresskuchen. Diese Unterschiede könnten an den verschiedenen Methoden liegen. In der vorliegenden Studie wurden die kaltgepressten Öle und die extrahierten Öle aus Saat und Presskuchen vor der HPLC-Analyse, identisch aufbereitet. Franke et al. (2010) verwendeten für die Aufbereitung der Öle und der Extrakte aus Saat und Presskuchen vor HPLC-Analyse unterschiedliche Methoden. Die Tocopherole wurden außerdem nicht in der Ölphase der Saaten und Presskuchen bestimmt.

Die analysierten α-Tocopherolgehalte von Hanfsaat,- öl und-presskuchen waren in der vorliegenden Studie 119,4 ± 8,6 µg/ml, 164,6 ± 57,4 µg/ml und 435,2 ± 190,2 µg/ml. Wie auch schon bei Lein und Distel waren bei Hanf die Werte in der Literatur ebenfalls niedriger. Kriese et al. (2004) beispielsweise konnten in der Hanfsaat einen α-Tocopherolgehalt von 52,6 ± 14,2 µg/ml nachweisen. Oomah et al. (2002) analysierten im Zuge ihrer Studie Hanföl und erhielten einen Gehalt von 31,6 µg/ml, während Teh und Birch (2013) auf einen Wert von 25,9 ± 0,09 µg/ml kamen. Für Hanfpresskuchen konnten im Zuge der Literaturrecherche keine Ergebnisse gefunden werden.

Der α-Tocopherolgehalt ist in den analysierten Lein- und Hanfölen sehr niedrig. Dies könnte an der Stabilität dieses Homologs während der Oxidation von Ölen liegen. Player et al. (2006) untersuchten in ihrer Studie die Stabilität von α-, γ- und δ-Tocopherol im Zuge der Oxidation von Sojaöl. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass α-Tocopherol im Vergleich zu γ- und δ-Tocopherol, signifikant ($p < 0,05$) schneller abgebaut wurde. Nach 10 Tagen waren 56 % des α-Tocopherols abgebaut, während 12 % des γ-Tocopherols und 5 % des δ-Tocopherol oxidiert waren (Player et al., 2006). Im Distelöl wurde im Vergleich zu den anderen Ölen der höchste Gehalt an α-Tocopherol detektiert. Dieses Ergebnis könnte mit der niedrigen POZ, welche auf eine geringere Oxidation dieses Öles hinweist, zusammenhängen. Durch die kompakte Struktur des Presskuchens ist das enthaltene Öl vor exogenen Einflüssen wie Licht und Sauerstoff geschützt und dadurch auch vor Oxidation, was den höheren Gehalt an α-Tocopherol erklären könnte.

Im Zuge der Literaturrecherche wurden zwei Studien gefunden, welche ähnliche Studienziele verfolgten. Die Ergebnisse dieser Studien konnten aber die Resultate, welche im Laufe dieser Arbeit erzielt wurden, nicht bestätigen. Ojeda-Amador et al. (2018) untersuchten beispielsweise den Tocopherolgehalt von Walnüssen, dem Walnussöl und des Walnusspresskuchen. Sie

konnten im Öl mit $23,6 \pm 0,1$ mg/kg den höchsten Gehalt an α -Tocopherol nachweisen, gefolgt von der Saat mit $19,2 \pm 0,1$ mg/kg und dem Presskuchen mit $3,4 \pm 0,2$ mg/kg. Franke et al. (2010) analysierten in ihrer Studie Rapssaat, Leinsaat, Sonnenblumenkerne und Distelsaat sowie das daraus gepresste Öl und den Presskuchen. Sie detektierten für alle Sorten den höchsten α -Tocopherolgehalt im Öl, gefolgt von der Saat und der niedrigste Gehalt wurde im Presskuchen nachgewiesen (Franke et al., 2010). Mögliche Erklärungen für diese unterschiedlichen Ergebnisse könnten die Messmethoden und Extraktionsmethoden der Tocopherole sein. Ojeda-Amador et al. (2018) und Franke et al. (2010) verwendeten in ihrer Studien verschiedene Methoden zur Aufbereitung der Öle im Vergleich zu den Saaten und Presskuchen. Das liegt daran, dass die Tocopherole nicht in der Ölphase der Saaten und Presskuchen gemessen wurden. In der vorliegenden Arbeit wurden die Tocopherole in den kaltgepressten Ölen und in den Ölphasen der Saaten und Presskuchen gemessen. Zur Aufbereitung der Proben vor der HPLC-Analyse wurde für alle Proben die gleiche Methode verwendet.

γ -Tocopherol

Bezüglich des γ -Tocopherolgehaltes wurde in den kaltgepressten Lein- und Hanfölen ein signifikant höherer Gehalt, verglichen zu Saat und Presskuchen, detektiert. Dieses Tocopherol-Homolog konnte während der Kaltpressung von Lein- und Hanfsaat gut extrahiert werden. Ein höherer Gehalt von γ -Tocopherol in Leinöl im Vergleich zu Saat konnte auch von Bozan und Temelli (2008) gezeigt werden. Der höhere Gehalt von γ -Tocopherol in den kaltgepressten Ölen verglichen mit dem α -Tocopherol könnte an der höheren Stabilität dieses Tocopherol-Homologs liegen. Dies konnte auch in der oben erwähnten Studie von Player et al. (2006) gezeigt werden. Wagner et al. (2004) untersuchten den Einfluss verschiedener Tocopherol-Homologe auf die Autoxidation einer Emulsion aus Rapsöl-Triglyceriden und Wasser. Dabei zeigten γ - und δ -Tocopherol eine bessere antioxidative Aktivität im Vergleich zum α -Tocopherol. Des Weiteren zeigten γ - und δ -Tocopherol eine bessere oxidative Stabilität.

In den untersuchten Saaten und Presskuchen konnte kein einheitliches Muster für das Verhalten von γ -Tocopherol erkannt werden. Für Leinsaat und -presskuchen konnte kein signifikanter Unterschied ermittelt werden. Bei Hanf wurde in der Saat im Vergleich zum Presskuchen ein höherer Gehalt detektiert werden. Für Distel konnte im Presskuchen eine höhere Konzentration, verglichen mit der Saat, ermittelt werden. Die Matrix der einzelnen untersuchten Sorten ist unterschiedlich, dies könnte einen Einfluss auf die Extraktion von γ -Tocopherol haben. Die Distelsaat besitzt eine sehr harte Schale und konnte daher in der Mühle auch nicht sehr fein gemahlen werden. Dadurch konnte die Extraktion der Tocopherole beeinträchtigt worden sein.

Durch die Verwendung verschiedener Mühlen könnte daher der Zerkleinerungsgrad der Saat verbessert werden und somit auch die Extrahierbarkeit der Tocopherole.

Im Laufe dieser Studie wurden für Leinsaat, -öl und -presskuchen γ -Tocopherolgehalte von $308,7 \pm 28,6 \mu\text{g/ml}$, $563,1 \pm 43,4 \mu\text{g/ml}$ und $294,2 \pm 31,1 \mu\text{g/ml}$ ermittelt. Bozan und Temelli (2008) detektierten einen Gehalt von $385,6 \pm 2,8 \mu\text{g/ml}$ für Leinsaat und $703,7 \pm 12,1 \mu\text{g/ml}$ für Leinöl, während Teh und Birch (2013) $344,1 \pm 0,19 \mu\text{g/ml}$ und Gliszczyńska-Świąto et al. (2007) $363,0 \pm 7,0 \mu\text{g/ml}$ für kaltgepresstes Leinöl erhielten. Der γ -Tocopherolgehalt von Distelsaat, -öl und -presskuchen ist mit $66,0 \pm 5,4 \mu\text{g/ml}$, $37,4 \pm 4,9 \mu\text{g/ml}$ und $164,5 \pm 1,8 \mu\text{g/ml}$ deutlich niedriger im Vergleich zu α -Tocopherol. Bozan und Temelli (2008) konnten das γ -Tocopherol in Distelsaat und -öl nicht detektieren. Franke et al. (2010) konnten das γ -Tocopherol in der Distelsaat und im Distelpresskuchen ebenfalls nicht nachweisen. Bei Distelöl ermittelten sie einen Gehalt von $6,51 \pm 0,0 \mu\text{g/ml}$. Die Werte für γ -Tocopherol in Hanfsaat, -öl und -presskuchen ($578,9 \pm 46,7 \mu\text{g/ml}$, $1072,5 \pm 80,2 \mu\text{g/ml}$ und $384,1 \pm 69,7 \mu\text{g/ml}$) waren von allen untersuchten Sorten am höchsten. Kriese et al. (2004) analysierten im Laufe ihrer Studie unterschiedliche Genotypen von Hanfsaaten und detektierten einen durchschnittlichen Gehalt von $626,2 \pm 92,1 \mu\text{g/ml}$. Für das kaltgepresste Hanföl konnten Teh und Birch (2013) einen Gehalt von $524,6 \pm 0,19 \mu\text{g/ml}$ nachweisen.

δ -Tocopherol

Das δ -Tocopherol zeigt ein gleiches Verhaltensmuster in Leinsaat, -öl und -presskuchen sowie in Distelsaat, -öl und -presskuchen. Das Tocopherol-Homolog wurde nach der Kaltpressung in der höchsten Konzentration im Öl des Presskuchens detektiert. In der Saat und im Öl ist der Gehalt geringer im Vergleich zum Presskuchen, was darauf hinweist, dass das δ -Tocopherol im Zuge des Pressvorganges im Presskuchen leichter extrahierbar wird. Außerdem könnte die Matrix des Presskuchens das δ -Tocopherol vor Oxidation schützen. In den Studien von Player et al. (2006) und Wagner et al. (2004) zeigte das δ -Tocopherol die beste oxidative Stabilität. Gemäß diesen Ergebnissen scheint der niedrige Gehalt in den kaltgepressten Lein- und Distelölen nicht am Abbau dieses Homologs zu liegen. Eventuell ist das δ -Tocopherol in der Ölphase des Presskuchens vor Lipidoxidation geschützt. Dies konnte durch die im Zuge dieser Arbeit detektierten δ -Tocopherolgehalte von $7,8 \pm 2,2 \mu\text{g/ml}$, $8,7 \pm 2,4 \mu\text{g/ml}$, $21,1 \pm 15,5 \mu\text{g/ml}$ für Leinsaat, Leinöl und Leinpresskuchen, bestätigt werden. Bozan und Temelli (2008) erhielten in ihrer Studie Werte von $8,6 \pm 0,55 \mu\text{g/ml}$ für Leinsaat und $15,6 \pm 0,74 \mu\text{g/ml}$ für Leinöl. Gliszczyńska-Świąto et al. (2007) haben für kaltgepresstes Leinöl einen Gehalt von $4,8 \pm 0,74 \mu\text{g/ml}$ gemessen und Franke et al. (2010) konnten das δ -Tocopherol in der Saat und im Presskuchen nicht nachweisen. Für die Distelsaat wurde von Bozan und Temelli (2008) ein

Gehalt von $12,9 \pm 1,7 \mu\text{g/ml}$ gemessen, während sie das δ -Tocopherol im Öl nicht detektieren konnten. Auch Franke et al. (2010) konnten das δ -Tocopherol in Distelsaat, -öl und -presskuchen nicht nachweisen. Matthäus et al. (2015) berichteten von einem Gehalt von $2,23 \mu\text{g/ml}$ in Distelöl. Die für diese Studie ermittelten Werten von Distelsaat, -öl und -presskuchen waren mit $4,8 \pm 1,1 \mu\text{g/ml}$, $11,6 \pm 2,2 \mu\text{g/ml}$ und $27,9 \pm 11,9 \mu\text{g/ml}$ Öl teilweise höher als die Daten aus der Literatur. Für Hanfsaat, -öl und -presskuchen wurden δ -Tocopherolgehalte von $34,1 \pm 2,9 \mu\text{g/ml}$, $55,6 \pm 3,9 \mu\text{g/ml}$ und $51,3 \pm 7,8 \mu\text{g/ml}$ gemessen. Im Gegensatz zu Lein und Distel sind hier die detektierten Gehalte im Öl und Presskuchen nahezu gleich. Kriese et al. (2004) ermittelten für Hanfsaat einen Wert von $34,7 \pm 11,6 \mu\text{g/ml}$ und Oomah et al. (2002) für Hanföl einen Wert von $23,3 \mu\text{g/ml}$.

Der δ -Tocopherolgehalt ist in allen untersuchten Saaten (Lein, Hanf, Distel) signifikant niedriger als im Presskuchen. Das gleiche Muster konnte auch für das α -Tocopherol gezeigt werden. Diese Tocopherol-Homologe konnten also besser aus dem Presskuchen extrahiert werden. Möglicherweise haben die mechanischen Einflüsse und die Temperatur während der Kaltpressung einen Effekt auf die Extrahierbarkeit. Des Weiteren konnte der Lein-, Hanf- und Distelpresskuchen, verglichen mit Lein-, Hanf- und Distelsaat, mit der Mühle feiner gemahlen werden. Durch den feineren Mahlgrad ist das Lösungsmittel eventuell effektiver und dadurch verbessert sich auch die Extrahierbarkeit von α - und δ -Tocopherol.

Gesamttocopherolgehalt

Der Gesamttocopherolgehalt in Saat, Öl und Presskuchen hat sich bei Lein und Hanf ähnlich verhalten. Hier konnte der höchste Gehalt in den kaltgepressten Ölen detektiert werden, gefolgt von den Presskuchen. Die niedrigste Konzentration der Gesamttocopherole wurde für die Saat ermittelt. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Tocopherole während der Pressung gut aus der Saat extrahiert werden. Dieser Gesamtgehalt an Tocopherolen ist jedoch im Falle von Lein und Hanf auf das γ -Tocopherol, welches im Öl deutlich höher war, zurückzuführen. Es besteht also noch Optimierungsbedarf um auch die anderen Tocopherol-Homologe besser in das Öl zu extrahieren. Für Leinsaat, -öl und -presskuchen wurden Gesamttocopherolgehalte von $381,7 \pm 29,8 \mu\text{g/ml}$, $653,5 \pm 49,6 \mu\text{g/ml}$ und $465,3 \pm 48,2 \mu\text{g/ml}$ detektiert. Bozan und Temelli (2008) konnten im Leinöl $738,4 \mu\text{g/ml}$ und in der Saat $404,1 \mu\text{g/ml}$ nachweisen. Gliszczyńska-Świgło et al. (2007) ermittelten einen Wert von $341,3 \pm 7,4 \mu\text{g}$ für kaltgepresstes Leinöl. Franke et al. (2010) analysierten Leinsaat, -öl und -presskuchen und detektierten Gesamttocopherolgehalte von $472,3 \pm 7,3 \mu\text{g/ml}$, $395,3 \pm 2,8 \mu\text{g/ml}$ und $168,3 \pm 8,9 \mu\text{g/ml}$. Für Hanfsaat, -öl, und -presskuchen wurden im Zuge dieser Arbeit Tocopherolgehalte von

733,6 ± 56,2 µg/ml, 1300,4 ± 113,9 µg/ml und 816,3 ± 253,8 µg/ml gemessen. Oomah et al. (2002) ermittelten einen Gehalt von 741,2 µg/ml für Hanföl und Kriese et al. (2004) einen Gehalt von 718,0 µg/ml für Hanfsaat. Im Gegensatz zu Lein und Hanf wurde bei Distel der höchste Gehalt an Tocopherolen im Presskuchen (2584,4 ± 462,3 µg/ml) detektiert, gefolgt von Öl (1569,7 ± 51,5 µg/ml) und Saat (1269,4 ± 92,1 µg/ml). Dies könnte an der härteren Schale der Distelsaat liegen, wodurch die Tocopherole im Zuge der Kaltpressung nicht ideal extrahiert werden konnten. Durch eine Optimierung der Pressung könnte die Extraktion der Tocopherole aus der Distelsaat eventuell verbessert werden.

Die unterschiedlichen Ergebnisse zwischen den Konzentrationen der Tocopherol-Homologe der vorliegenden Studien und den Referenzwerten in der Literatur können durch verschiedene Ursachen erklärt werden. Die Werte können beispielsweise durch den Genotyp, Lagerung, Verarbeitung, Cultivar, Anbaugebiet, Klima und Erntejahr beeinflusst werden (Bauernfeind und Desai, 1977; Oomah et al., 1997). Außerdem werden in der Literatur auch verschiedene Extraktionsmethoden und Messmethoden verwendet, die zu unterschiedlichen Ergebnissen führen könnten.

Die Ergebnisse dieser Studie zeigten, dass es noch Optimierungsbedarf bezüglich des Tocopherolgehaltes der untersuchten kaltgepressten Öle, insbesondere Distelöl, gibt. Der analysierte Presskuchen ist nach der Kaltpressung noch tocopherolreich. Ein Optimierungsschritt für die Extraktion von Tocopherolen während der Produktion von kaltgepressten Ölen könnte das Rösten sein. Vujasinovic et al. (2012) untersuchten in ihrer Studie den Einfluss des Röstens auf die chemische Zusammensetzung und oxidative Stabilität von Kürbiskernöl. Die Kürbiskerne wurden bei 90 °C, 110 °C und 130 °C für 30 oder 60 Minuten geröstet. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass der Gehalt der Tocopherol-Homologe ab einer Temperatur von 110 °C signifikant ($p < 0,05$) zunimmt. Der Röstprozess führte zu einem Anstieg der Gesamttocopherole von $265,79 \pm 4,6$ mg/kg auf $350,98 \pm 12,5$ mg/kg. Die Wärmebehandlung hatte auch einen positiven Effekt auf den Gehalt der phenolischen Verbindungen im Öl. Dieser konnte schon bei einer Temperatur von 90 °C signifikant ($p < 0,05$) erhöht werden. Mit der Zunahme des Gehaltes dieser Verbindungen konnte auch die oxidative Stabilität des Öls verbessert werden. Ähnliche Effekte auf die Tocopherol-Homologe durch Rösten wurden auch in weiteren Studien gezeigt (Lee et al., 2004; Moreau et al., 1999; Potočnik et al., 2018). Durch die Schädigung der Zellen und somit Erhöhung der Extrahierbarkeit der Tocopherole kann deren Gehalt durch das Rösten verbessert werden (Vujasinovic et al., 2012). Des Weiteren könnten die Tocopherole auch an Proteine, Phosphate oder Phospholipide

gebunden sein und durch den Röstprozess werden diese Bindungen gebrochen (Moreau et al., 1999).

6.3 Lipidoxidationsmarker in Saat, Presskuchen und Öl

6.3.1 Peroxidzahl

In Anbetracht der Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass die Peroxidzahl der kaltgepressten Öle höher war als jene der Saaten und Presskuchen. Dies trifft auf alle untersuchten Proben zu. Die oxidative Stabilität wird von verschiedenen Faktoren wie zum Beispiel Licht, Sauerstoff und Temperatur beeinflusst (Choe und Min, 2006; Wroniak und Rękas, 2016). Im Zuge der Pressung ist das kaltgepresste Öl diesen Einflüssen ausgesetzt während es in Saat und Presskuchen durch die kompakte Matrix geschützt ist. Außerdem wurden Saat und Presskuchen während der Aufbereitung und der Lösungsmittelextraktion immer wieder mit Argon beschichtet, so dass ein weitgehender Ausschluss von Sauerstoff gewährleistet war. Dies könnte die niedrigen Werte für Saat und Presskuchen erklären. Des Weiteren war auch der Polyphenolgehalt in der Saat und im Presskuchen deutlich höher als in den Ölen. Durch ihre Wirkung als natürliche Antioxidantien könnten sie einen Einfluss auf die Lipidoxidation in Saat und Presskuchen und somit auf die POZ haben.

Im Zuge dieser Arbeit konnte ein signifikanter negativer Zusammenhang ($p < 0,05$) zwischen dem Polyphenolgehalt und der Peroxidzahl für die analysierten Saaten und kaltgepressten Öle ermittelt werden. Je höher die Konzentration der Polyphenole, desto niedriger war die POZ in der Saat und im Öl. Für den Presskuchen konnte kein signifikanter Zusammenhang festgestellt werden. Für das Distelöl wurde eine POZ von $2,5 \pm 0,90$ mEq O₂/kg ermittelt. Diese war, verglichen mit dem Leinöl ($7,8 \pm 0,67$ mEq O₂/kg) und dem Hanföl ($8,2 \pm 0,6$ mEq O₂/kg), deutlich niedriger. Diese Werte weisen auf eine sehr gute Qualität der Öle hin. Sie entsprechen den Anforderungen des Codex Alimentarius (2012), laut dem die Peroxidzahl nicht raffinierter Speiseöle 10 mEq O₂/kg nicht überschreiten sollten. Das gleiche Muster konnte auch für die untersuchten Saaten gezeigt werden. Hier lag die POZ der Distelsaat unter der Nachweisgrenze, während sie für Leinsaat bei $1,6 \pm 0,3$ mEq O₂/kg und für Hanfsaat bei $1,7 \pm 0,2$ mEq O₂/kg lag. Gleichzeitig wurde für das Distelöl und die Distelsaat auch der höchste Gehalt an Polyphenolen ermittelt. Dies könnte der Grund für die niedrige POZ des kaltgepressten Distelöles und der Distelsaat sein. Phenole können die Aktivität der Lipoxygenase inhibieren und somit die enzymatische Oxidation verringern (Elias und Decker, 2017).

6.3.2 Hexanalgehalt

Der Hexanalgehalt war in den kaltgepressten Ölen am höchsten. Die analysierten Konzentrationen für Leinöl ($0,325 \pm 0,07 \mu\text{g/ml}$), Distelöl ($2,581 \pm 0,737 \mu\text{g/ml}$) und Hanföl ($2,216 \pm 1,4 \mu\text{g/ml}$) überschritten die Geruchs- und Geschmacksschwelle von $0,32 \mu\text{g/ml}$ und $0,08 \mu\text{g/ml}$ (Schaich et al., 2013). Dies weist darauf hin, dass die Öle im Zuge der Pressung und Aufarbeitung oxidationsfördernden Faktoren wie Sauerstoff und Licht ausgesetzt wurden. Interessanterweise wurde für Distelöl der höchste Hexanalgehalt ermittelt, obwohl dieses von allen Ölen die höchste Konzentration an Tocopherolen und Polyphenolen hatte. Wenn man den Gehalt der einzelnen Tocopherol-Homologe vergleicht, ist zu erkennen, dass Distelöl die höchste Konzentration an α -Tocopherol und die niedrigste Konzentration an γ -Tocopherol aufweist. Wagner et al. (2004) konnten in Ihrer Studie zeigen, dass γ -Tocopherol im Vergleich zu α -Tocopherol bessere antioxidative Eigenschaften sowie eine bessere oxidative Stabilität hatte. Distelöl hat außerdem den höchsten Gehalt an Linolsäure (70 %) verglichen mit Leinöl (20 %) und Hanföl (60 %) (Bozan und Temelli, 2008; Teh und Birch, 2013). Und da Hexanal ein Abbauprodukt der 9- und 13-Hydroperoxide der Linolsäure (Shahidi, 2001) ist, könnte dies den höheren Gehalt an Hexanal im Distelöl erklären.

Die Konzentration des Lipidoxidationsmarkers Hexanal war in Leinsaat und -presskuchen mit $0,22 \pm 0,05 \mu\text{g/ml}$ und $0,20 \pm 0,03 \mu\text{g/ml}$ sowie in Distelsaat und -presskuchen mit $0,17 \pm 0,05 \mu\text{g/ml}$ und $0,31 \pm 0,09 \mu\text{g/ml}$ signifikant niedriger als im Öl ($p < 0,05$). In Hanfsaat und -presskuchen wurden mit $1,24 \pm 0,92 \mu\text{g/ml}$ und $1,64 \pm 0,27 \mu\text{g/ml}$ ebenfalls niedrigere Gehalte als im Hanföl detektiert. Diese unterschieden sich jedoch nicht signifikant vom Hanföl. Bezüglich der Bildung des Hexanals scheint die Matrix von Presskuchen und Saat einen Schutz vor exogenen Einflüssen darzustellen. Diese Ergebnisse könnten, wie schon bei der POZ, mit dem Polyphenolgehalt zusammenhängen. Dieser ist in Saat und Presskuchen deutlich höher als in den kaltgepressten Ölen.

7 Schlussbetrachtung

Der Einfluss von Tocopherolen und Polyphenolen auf die Lipidoxidation entlang der Produktionskette von kaltgepressten Lein-, Distel- und Hanfölen, wurde erstmals in dieser Studie erhoben. Es wurden die Hypothesen aufgestellt, dass einerseits ein Großteil der Polyphenole während der Pressung nicht in die Lein-, Hanf- und Distelöle übergeht und im Presskuchen zurückbleibt und andererseits, dass der Gehalt an natürlichen Antioxidantien die oxidative Stabilität der analysierten Saaten, Öle und Presskuchen beeinflusst. Vorrangiges Ziel dieser Arbeit war die Analyse der natürlichen Antioxidantien in Lein-, Hanf- und Distelsaat sowie der daraus kaltgepressten Öle und dem entstehenden Presskuchen. Ein weiteres Ziel dieser Studie war die Analyse von Lipidoxidationsmarkern in Saat, Presskuchen und kaltgepressten Ölen.

Die Bestimmung des Polyphenolgehaltes mittels Spektralphotometer zeigte deutlich, dass nur ein kleiner Teil der Polyphenole in das Öl überging. Der Großteil verblieb nach der Pressung im Presskuchen. Aufgrund der antioxidativen Eigenschaften der Polyphenole besteht großes Interesse den Pressvorgang zu optimieren, um eine bessere Ausbeute im Öl zu erlangen. Dass die Polyphenole einen positiven Einfluss auf die oxidative Stabilität der Öle haben könnten, zeigten die Ergebnisse der Peroxidzahl, die im Laufe dieser Studie ermittelt wurden. Diese war in den untersuchten Saaten und den Presskuchen niedriger als in den kaltgepressten Ölen. Die höheren Peroxidzahlen der Öle könnten auf den niedrigeren Gehalt an Polyphenolen zurückgeführt werden.

Neben den Polyphenolen wurden die Tocopherol-Homologe mittels RP-HPLC/UV analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass α -Tocopherol im Zuge der Kaltpressung nur sehr schlecht aus der Saat extrahiert wurde. Ein Großteil dieses Homologs konnte im Presskuchen nachgewiesen werden. Wie die Resultate zeigen, trifft dies besonders auf Lein und Hanf zu. Im Distelpresskuchen war der Gehalt an α -Tocopherol auch sehr hoch, gleichzeitig wurde aber auch im Öl eine relativ hohe Konzentration detektiert. Das γ -Tocopherol konnte durch die Kaltpressung gut aus der Lein- und Hanfsaat extrahiert werden. Der Gehalt war in den untersuchten Lein- und Hanfölen, im Vergleich zu Saat und Presskuchen, signifikant höher. Das δ -Tocopherol wurde im Hanf durch die Pressung relativ gut extrahiert, aber auch hier konnte ein Großteil im Presskuchen nachgewiesen werden. Bei Lein und Distel hatte der Presskuchen die höchste Konzentration an δ -Tocopherol, im Öl konnte nur ein niedriger Gehalt detektiert werden. Bezüglich des Gesamttocopherolgehaltes wurde bei den Sorten Lein und Hanf die höchste Konzentration in den kaltgepressten Ölen nachgewiesen. Bei Distel wurde diesbezüglich

der höchste Gehalt im Presskuchen nachgewiesen. In der Saat war der Gesamttocopherolgehalt für alle analysierten Sorten am niedrigsten.

Mittels Titration wurde die Peroxidzahl ermittelt, welche für alle Öle, im Vergleich zu Saat und Presskuchen, am höchsten war. Als zweiter Marker wurde das Hexanal mittels HS-GC/MS analysiert. Auch hier wurde die höchste Konzentration in den Ölen detektiert. Die höheren Peroxidzahlen und Hexanalkonzentrationen in den Ölen, verglichen mit der Saat und dem Presskuchen, könnte mit dem niedrigen Polyphenolgehalt in den kaltgepressten Ölen zusammenhängen. Außerdem könnte die Matrix der Saaten und Presskuchen einen Schutz vor der Oxidation darstellen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass entlang der Produktionskette von kaltgepressten Ölen ein Großteil der natürlichen Antioxidantien im Presskuchen zurückgehalten wurde. Dies betraf vor allem die Polyphenole, welche im Öl nur in sehr geringen Konzentrationen enthalten waren. Im Presskuchen hingegen wurden sehr hohe Polyphenolgehalte ermittelt. Nach der Kaltpressung war der Gehalt der Tocopherol-Homologe im Presskuchen ebenfalls sehr hoch. Dies betraf vor allem das biologisch aktivste α -Tocopherol. Im Zuge der Pressung wurden teilweise die einzelnen Homologe, vor allem das γ -Tocopherol, gut extrahiert. Es besteht aber noch Optimierungsbedarf im Bereich der Kaltpressung. Die Qualität der untersuchten Öle, Saaten und Presskuchen bezüglich der Peroxidzahl und Hexanal entsprachen dem Codex Alimentarius (2012), wobei diese Werte z.B. für das Hanf- und Leinöl auch noch verbessert werden könnten. Im Zuge dieser Arbeit konnte ein signifikanter negativer Zusammenhang zwischen Polyphenolgehalt und Peroxidzahl für die Saaten und Öle ermittelt werden. Für das Distelöl und die Distelsaat konnte einerseits der höchste Gehalt an Polyphenolen, andererseits die niedrigste POZ ermittelt werden. Eine hohe Konzentration an Polyphenolen könnte demnach einen positiven Einfluss auf die oxidative Stabilität haben.

Generell wäre es für zukünftige Forschung von Interesse zu wissen, inwiefern die Extrahierbarkeit von Polyphenolen und Tocopherolen während der Kaltpressung optimiert werden kann. Im Laufe dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich die einzelnen Tocopherol-Homologe je nach Sorte der Saat während der Ölpressung unterschiedlich verhielten. Ziel einer Optimierung wäre es, alle Tocopherol-Homologe im gleichen Ausmaß zu extrahieren und gleichzeitig auch den Polyphenolgehalt im Öl zu verbessern. Für die Verbesserung der Extrahierbarkeit wäre z.B. das Rösten der Saat oder die Verwendung von Schutzgas während der Kaltpressung geeignet. Der Einfluss des Röstens von Lein-, Hanf- und Distelsaat auf die Qualität und oxidative Stabilität der kaltgepressten Öle wäre ein weiterer Forschungsansatz.

8 Zusammenfassung

Der Konsum von kaltgepressten Ölen, welche reich an mehrfach ungesättigten Fettsäuren (PUFA) sind, wird als gesund betrachtet. Diese Öle haben jedoch eine geringe oxidative Stabilität, was zu einer erhöhten Bildung von Lipidoxidationsprodukten führen kann. Natürliche Antioxidantien können die Oxidation von pflanzlichen Ölen verhindern, indem sie die Bildung freier Radikale hemmen, mit prooxidativen Metallen Chelate bilden oder Photosensibilisatoren und Lipoxygenase inaktivieren. Zu ihnen zählen unter anderem Tocopherole und Polyphenole. Kaltgepresste Öle sind reich an diesen bioaktiven Inhaltsstoffen, welche durch ihre Wirkung die oxidative Stabilität und somit die Qualität dieser Öle verbessern können.

Ziel dieser Studie war die Analyse der Tocopherole und Polyphenole entlang der Produktionskette von unterschiedlichen kaltgepressten Ölen. Die Produktionskette beinhaltete die geernteten Ölsaaten, das kaltgepresste Öl und den nach der Pressung entstandenen Presskuchen. Ein weiteres Ziel war die Beurteilung des Einflusses von natürlichen Antioxidantien auf die Lipidoxidation in Saat, Presskuchen und Öl. Im Zuge dieser Studie wurde Lein-, Distel- und Hanföl analysiert, da sie einerseits reich an mehrfach ungesättigten Fettsäuren und andererseits einen niedrigen Gehalt an Polyphenolen haben.

Die Ergebnisse zeigten, dass ein Großteil der Polyphenole nach der Kaltpressung im Presskuchen zurückblieb. Nur ein kleiner Teil wurde von der Saat in das kaltgepresste Öl übertragen. Für Distelsaat ($532,6 \pm 61,4$ mg GAE/100 g Saat), Distelpresskuchen ($616,4 \pm 25,6$ mg GAE/100 g Saat) und Distelöl ($0,82 \pm 0,11$ mg GAE/100 g Saat) konnten die höchsten Polyphenolgehalte, im Vergleich zu Hanf und Lein, ermittelt werden.

Die Analyse der Tocopherole hat ergeben, dass die Konzentration von α -Tocopherol in allen Presskuchensorten, im Vergleich zur Saat und zum kaltgepresstem Öl, am höchsten war. Der höchste Gehalt, verglichen mit Hanf und Lein, wurde auch hier für Distelsaat ($1198,0 \pm 88,6$ μ g/ml Öl), Distelpresskuchen ($1938,1 \pm 48,5$ μ g/ml Öl) und Distelöl ($2396,3 \pm 463,8$ μ g/ml Öl) ermittelt. Für Hanf und Lein war der Gehalt an γ -Tocopherol im kaltgepressten Leinöl ($563,1 \pm 43,4$ μ g/ml Öl) und Hanföl ($1072,5 \pm 80,2$ μ g/ml Öl), verglichen mit den Saaten und Presskuchen, am höchsten. Das δ -Tocopherol war für Distel und Lein im Presskuchen und für Hanf im Öl am höchsten.

In weiterer Folge wurden als Lipidoxidationsmarker die Peroxidzahl sowie der Gehalt an Hexanal untersucht. Im Hinblick auf die Peroxidzahl zeigten alle Öle, Saaten und Presskuchen eine sehr

gute Qualität ($< 10 \text{ mEq O}_2/\text{kg}$). Für die kaltgepressten Öle wurde, im Vergleich zu den Saaten, eine signifikant höhere Peroxidzahl ermittelt. Von allen analysierten Sorten hatte das Distelöl mit $2,5 \pm 0,9 \text{ mEq O}_2/\text{kg Öl}$ die niedrigste POZ. Gleichzeitig wurde für das Distelöl der höchste Gehalt an Polyphenolen ermittelt. Im Zuge dieser Arbeit konnte ein signifikanter negativer Zusammenhang zwischen Polyphenolgehalt und Peroxidzahl für die analysierten Saaten und die kaltgepressten Öle ermittelt werden.

Hexanal zeigte ein ähnliches Verhalten wie die Peroxidzahl. Für Lein-, Hanf- und Distelöl wurden Konzentrationen von $0,33 \pm 0,07 \mu\text{g/ml}$, $2,22 \pm 1,40 \mu\text{g/ml}$ und $2,58 \pm 0,74 \mu\text{g/ml}$ detektiert. In allen analysierten kaltgepressten Ölen wurde im Vergleich zur Saat und zum Presskuchen die höchste Konzentration an Hexanal detektiert.

Zusammenfassend zeigten die Resultate dieser Studie, dass ein Großteil der natürlichen Antioxidantien, insbesondere Polyphenole, im Zuge der Kaltpressung im Presskuchen zurückblieben. Während der Pressung wurden jedoch auch einzelne Tocopherol-Homologe, vor allem γ -Tocopherol, gut extrahiert. In den kaltgepressten Ölen waren die untersuchten Lipidoxidationsmarker am höchsten, was am niedrigen Polyphenolgehalt liegen könnte. Je höher die Konzentration der Polyphenole, desto niedriger war die POZ in der Saat und im Öl. Entlang der Produktionskette von kaltgepressten Ölen konnte für die Saat und das kaltgepresste Öl ein signifikanter negativer Zusammenhang zwischen dem Polyphenolgehalt und der oxidativen Stabilität ermittelt werden.

9 Abstract

Consumption of cold pressed oils, which are rich in polyunsaturated fatty acids (PUFA) is considered healthy. However, these oils are characterized by their low oxidative stability, leading to the formation of lipid oxidation products. Natural antioxidants, such as tocopherols and polyphenols, can inhibit lipid oxidation by scavenging free radicals, chelating metals or inactivating photosensitizers and lipoxygenase. Cold-pressed oils are rich in these bioactive substances, which can improve the oxidative stability and therefore the quality of these oils.

The aim of this study was to analyse the tocopherols and polyphenols along the value chain of different cold-pressed oils. The value chain includes the harvested oilseeds, the cold pressed oils and the press cake. It was also aimed to investigate the effects of natural antioxidants on lipid oxidation in seeds, press cakes and oils. During this study, flaxseed-, hemp- and safflower oils were analysed, since these cold pressed oils are rich in polyunsaturated fatty acids but their content of polyphenols is low.

It could be shown that the majority of polyphenols remained in the press cake after cold-pressing. Only a small amount was transferred into the cold-pressed oils. Compared to hemp and flax, the highest concentration of polyphenols was analysed for safflower seeds ($532,6 \pm 61,4$ mg GAE/100 g seeds), safflower press cake ($616,4 \pm 25,6$ mg GAE/100 g seeds) and safflower oil ($0,82 \pm 0,11$ mg GAE/100 g seeds).

The concentration of α -tocopherol was the highest in all press cakes compared to seeds and cold-pressed oils. The highest amount of α -tocopherol was analysed for safflower seeds ($1198,0 \pm 88,6$ μ g/ml oil), safflower press cake ($1938,1 \pm 48,5$ μ g/ml oil) and safflower oil ($563,1 \pm 43,4$ μ g/ml oil) compared to hemp and flax. For flax and hemp, the highest content of γ -tocopherol was found in cold-pressed flaxseed oil ($563,1 \pm 43,4$ μ g/ml oil) and hemp seed oil ($1072,5 \pm 80,2$ μ g/ml oil) compared to seeds and press cake. For safflower and flax, the highest amount of δ -tocopherol was found in the press cakes and for hemp the highest amount was found in the oil.

In addition, two different markers for lipid oxidation, namely peroxide value and hexanal, were analysed. According to the peroxide value, all oils, seeds and press cakes fulfilled the requirements set by the Codex Alimentarius (2012) (< 10 mEq O₂/kg). Compared to seeds and press cakes, a significant higher peroxide value was obtained for the cold-pressed oils. The results of this thesis showed a significant negative correlation between the content of polyphenols and the peroxide value for the analysed seeds and cold-pressed oils. Of all analysed

varieties, safflower oil had the lowest peroxide value ($2,5 \pm 0,9$ mEq O₂/kg oi) and the highest concentration of polyphenols ($0,82 \pm 0,11$ mg GAE/100 g seeds).

Similar results were obtained with regard to the hexanal content. Compared to the seeds and press cakes, the highest amount of hexanal was detected in all analysed cold-pressed oils. The detected concentrations for flaxseed oil, hemp seed oil and safflower seed oil were $0,33 \pm 0,07$ µg/ml, $2,22 \pm 1,40$ µg/ml and $2,58 \pm 0,74$ µg/ml, respectively.

In conclusion, the results of this study showed that most of the natural antioxidants, in particular polyphenols, retained in the press cake after cold pressing. However, during pressing some tocopherol homologs, mainly γ-tocopherol, were extracted very well. The lipid oxidation markers were highest in the cold-pressed oils, which could be due to the low polyphenol content. As the concentration of polyphenols in the seeds and oils increased, their peroxide value decreased. Along the value chain of cold-pressed oils a significant negative correlation between the content of polyphenols and the oxidative stability of seeds and oils could be shown.

10 Referenzen

- Al Surmi, N.Y., El Dengawy, R.A.H., Khalifa, A.H., 2016. Chemical and Nutritional Aspects of Some Safflower Seed Varieties. *J. Food Process. Technol.* 7. <https://doi.org/10.4172/2157-7110.1000585>
- Alu'datt, M.H., Rababah, T., Alhamad, M.N., Al-Mahasneh, M.A., Almajwal, A., Gammoh, S., Ereifej, K., Johargy, A., Alli, I., 2017. A review of phenolic compounds in oil-bearing plants: Distribution, identification and occurrence of phenolic compounds. *Food Chem.* 218, 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.057>
- Aydeniz, B., Güneşer, O., Yılmaz, E., 2014. Physico-chemical , Sensory and Aromatic Properties of Cold Press Produced Safflower Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 91, 99–110. <https://doi.org/10.1007/s11746-013-2355-4>
- Ball, G.F.M., 1998. *Bioavailability and Analysis of Vitamins in Foods*, 1st ed. Chapman & Hall, London.
- Bauernfeind, J.C., Desai, I.D., 1977. The tocopherol content of food and influencing factors. *C R C Crit. Rev. Food Technol.* 8, 337–382. <https://doi.org/10.1080/10408397709527226>
- Belitz, H.-D., Grosch, W., Schieberle, P., 2008. *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, 6th ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Bogaert, L., Mathieu, H., Mhemdi, H., Vorobiev, E., 2018. Characterization of oilseeds mechanical expression in an instrumented pilot screw press. *Ind. Crop. Prod.* 121, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.04.039>
- Bozan, B., Temelli, F., 2008. Chemical composition and oxidative stability of flax, safflower and poppy seed and seed oils. *Bioresour. Technol.* 99, 6354–6359. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.12.009>
- Bravo, L., 1998. Polyphenols : Chemistry , Dietary Sources , Metabolism , and Nutritional Significance. *Nutr. Rev.* 56, 317–333. <https://doi.org/10.1111/j.1753-4887.1998.tb01670.x>
- Choe, E., Min, D.B., 2009. Mechanisms of Antioxidants in the Oxidation of Foods. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 8, 345–358. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2009.00085.x>
- Choe, E., Min, D.B., 2006. Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. *Compr. Rev. Food*

- Sci. Food Saf. 5, 169–186. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2006.00009.x>
- CodexAlimentarius, 2012. Österreichisches Lebensmittelbuch IV. Auflage, Codexkapitel / B 30 / Speisefette, Speiseöle, Streichfette und andere Fetterzeugnisse, BMG-75210/0007-II/B/13.
- Deng, J., Yang, H., Capanoglu, E., Cao, H., Xiao, J., 2018. Technological aspects and stability of polyphenols, in: Galanakis, C.M. (Ed.), Polyphenols: Properties, Recovery, and Applications. Woodhead Publishing, pp. 295–323. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813572-3.00009-9>
- Elias, R.J., Decker, E.A., 2017. Antioxidants and Their Mechanism of Action, in: Akoh, C.C. (Ed.), Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology. CRC Press, Boca Raton, pp. 543–562.
- Elmadfa, I., Wagner, K.-H., 1997. Vitamin E und Haltbarkeit von Pflanzenölen. Fett/Lipid 7, 234–238. <https://doi.org/10.1002/lipi.19970990703>
- Faugno, S., Piccolella, S., Sannino, M., Principio, L., Crescente, G., Baldi, G.M., Fiorentino, N., Pacifico, S., 2019. Can agronomic practices and cold-pressing extraction parameters affect phenols and polyphenols content in hempseed oils? Ind. Crop. Prod. 130, 511–519. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.12.084>
- Fiebig, H.-J., Godelmann, R., 1997. Bestimmung der Peroxidzahl (Methode nach Wheeler) - Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen: Analyse von Fetten XXXVII*). Eur. J. Lipid Sci. Technol. 99, 194–196. <https://doi.org/10.1002/lipi.19970990508>
- Folin, O., Ciocalteu, V., 1927. On Tyrosine and Tryptophane Determinations in Proteins. J. Biol. Chem. 73, 627–650.
- Franke, S., Fröhlich, K., Werner, S., Böhm, V., Schöne, F., 2010. Analysis of carotenoids and vitamin E in selected oilseeds, press cakes and oils. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 112, 1122–1129. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200900251>
- Frankel, E.N., 2005. Antioxidants, in: Frankel, E.N. (Ed.), Lipid Oxidation. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, pp. 209–258.
- Frankel, E.N., 1984. Lipid Oxidation : Mechanisms, Products and Biological Significance. J. Am. Oil Chem. Soc. 61, 1908–1917.

- Frankel, N., 1980. Lipid Oxidation. *Prog. Lipid Res.* 19, 1–22. [https://doi.org/10.1016/0163-7827\(80\)90006-5](https://doi.org/10.1016/0163-7827(80)90006-5)
- Frassinetti, S., Moccia, E., Caltavuturo, L., Gabriele, M., Longo, V., Bellani, L., Giorgi, G., Giorgetti, L., 2018. Nutraceutical potential of hemp (*Cannabis sativa* L.) seeds and sprouts. *Food Chem.* 262, 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.078>
- Giuffrida, F., Golay, P.A., Destailats, F., Hug, B., Dionisi, F., 2005. Accurate determination of hexanal in beef bouillons by headspace solid-phase microextraction gas-chromatography mass-spectrometry. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 107, 792–798. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200500240>
- Gliszczyńska-Świgło, A., Sikorska, E., 2004. Simple reversed-phase liquid chromatography method for determination of tocopherols in edible plant oils. *J. Chromatogr. A* 1048, 195–198. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.07.051>
- Gliszczyńska-Świgło, A., Sikorska, E., Khmelinskii, I., Sikorski, M., 2007. Tocopherol content in edible plant oils. *Polish J. Food Nutr. Sci.* 57, 157–161.
- Going, L.H., 1968. Oxidative Deterioration of Partially Processed Soybean Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 45, 632–634. <https://doi.org/10.1007/BF02668968>
- Gordon, M.H., 1990. The Mechanism of Antioxidant Action in Vitro, in: Hudson, B.J.F. (Ed.), *Food Antioxidants*. Springer, Dordrecht, pp. 1–18.
- Grosshagauer, S., Steinschaden, R., Pignitter, M., 2019. Strategies to increase the oxidative stability of cold pressed oils. *Food Sci. Technol.* 106, 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.02.046>
- Gutiérrez, C., Rubilar, M., Jara, C., Verdugo, M., Sineiro, J., Shene, C., 2010. Flaxseed and Flaxseed Cake As a Source of Compounds for Food Industry. *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 10, 454–463. <https://doi.org/10.4067/S0718-95162010000200006>
- Herchi, W., Sawalha, S., Arráez-Román, D., Boukhchina, S., Segura-Carretero, A., Kallel, H., Fernández-Gutierrez, A., 2011. Determination of phenolic and other polar compounds in flaxseed oil using liquid chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry. *Food Chem.* 126, 332–338. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.10.070>
- Hidalgo, F.J., Zamora, R., 2017. Food Processing Antioxidants. *Adv. Food Nutr. Res.* 81, 31–64.

<https://doi.org/10.1016/bs.afnr.2016.10.002>

Juita, Dlugogorski, B.Z., Kennedy, E.M., MacKie, J.C., 2012. Identification and Quantitation of Volatile Organic Compounds from Oxidation of Linseed Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 5645–5652. <https://doi.org/10.1021/ie202535d>

Jung, M. un Y., Min, D.B., 1990. Effects of α -, γ -, and δ -Tocopherols on Oxidative Stability of Soybean Oil. *J. Food Sci.* 55, 1464–1465. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1990.tb03960.x>

Jung, M.Y., Yoon, S.H., Min, D.B., 1989. Effects of Processing Steps on the Contents of Minor Compounds and Oxidation of Soybean Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 66, 118–120.

Kahl, R., Kappus, H., 1993. Toxikologie der synthetischen Antioxidantien BHA und BHT im Vergleich mit dem natürlichen Antioxidans Vitamin E. *Zeitschrift für Leb. und- Forsch.* 196, 329–338. <https://doi.org/10.1007/BF01197931>

Kamal-Eldin, A., Appelqvist, L.A., 1996. The Chemistry and Antioxidant Properties of Tocopherols and Tocotrienols. *Lipids* 31, 671–701. <https://doi.org/10.1007/BF02522884>

Kostadinovic-Velickovska, S., Mitrev, S., 2013. Characterization of fatty acid profile, polyphenolic content and antioxidant activity of cold pressed and refined edible oils from Macedonia. *J. Food Chem. Nutr.* 1, 16–21.

Kriese, U., Schumann, E., Weber, W.E., Beyer, M., Brühl, L., Matthäus, B., 2004. Oil content , tocopherol composition and fatty acid patterns of the seeds of 51 *Cannabis sativa* L . genotypes. *Euphytica* 137, 339–351. <https://doi.org/10.1023/B:EUPH.0000040473.23941.76>

Kucuk, M., Caner, C., 2005. Effect of Packaging Materials and Storage Conditions on Sunflower Oil Quality. *J. Food* 12, 222–231. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4522.2005.00019.x>

Kwon, T.W., Snyder, H.E., Brown, H.G., 1984. Oxidative Stability of Soybean Oil at Differen Stages of Refining. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61, 1843–1846. <https://doi.org/10.1007/BF02540813>

Lee, Y.C., Kim, I.H., Chang, J., Rhee, Y.K., Oh, H.I., Park, H.K., 2004. Chemical Composition and Oxidative Stability of Safflower Oil Prepared with Expeller from Safflower Seeds. *J. Food Sci.* 69, FC33-FC38. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2004.tb17852.x>

- Liang, J., Achary, A.A., Thiyam-Holländer, U., 2015. Hemp seed oil : Minor components and oil quality. *Lipid Technol.* 27, 231–233. <https://doi.org/10.1002/lite.201500050>
- Makała, H., 2015. 4. Cold-pressed oils as functional food, in: Budryn, G., Żyżelewicz, D. (Eds.), *Plant Lipids Science, Technology, Nutritional Value and Benefits to Human Health*. Research Signpost, Kerala, pp. 185–200.
- Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Rémésy, C., Jiménez, L., 2004. Polyphenols: food sources and bioavailability. *Am. J. Clin. Nutr.* 79, 727–747. <https://doi.org/10.1093/ajcn/79.5.727>
- Matissek, R., Steiner, G., Fischer, M., 2010. Fette und Fettbegleitstoffe, in: Matissek, R., Steiner, G., Fischer, M. (Eds.), *Lebensmittelanalytik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 29–83. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-92205-6>
- Matthäus, B., 2012. Oil Technology, in: Gupta, S.K. (Ed.), *Technological Innovations in Major World Oil Crops*. Springer-Verlag, New York, pp. 23–92. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0827-7>
- Matthäus, B., Özcan, M.M., Al Juhaimi, F.Y., 2015. Fatty acid composition and tocopherol profiles of safflower (*Carthamus tinctorius* L.) seed oils. *Nat. Prod. Res.* 29, 193–196. <https://doi.org/10.1080/14786419.2014.971316>
- Min, D.B., Boff, J.M., 2002. Chemistry and Reaction of Singlet Oxygen in Foods. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 1, 58–72. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2002.tb00007.x>
- Moreau, R.A., 2016. Extraction and Analysis of Food Lipids, in: Ötles, S. (Ed.), *Methods of Analysis of Food Components and Additives*. pp. 97–110.
- Moreau, R.A., Hicks, K.B., Powell, M.J., 1999. Effect of Heat Pretreatment on the Yield and Composition of Oil Extracted from Corn Fiber. *J. Agric. Food Chem.* 47, 2869–2871. <https://doi.org/10.1021/jf981186c>
- Moumen, A. Ben, Mansouri, F., Richard, G., Abid, M., Fauconnier, M., Sindic, M., El Amrani, A., Caid, H.S., 2014. Biochemical characterisation of the seed oils of four safflower (*Carthamus tinctorius*) varieties grown in north-eastern of Morocco. *Int. J. Food Sci. Technol.* 50, 804–810. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12714>
- Nahas, R., Berdahl, D., 2013. The Polar Paradox How an Imperfect Conceptual Framework Accelerated Our Knowledge of Antioxidant Behavior, in: Logan, A., Nienaber, U., Pan, X.

- (Eds.), *Lipid Oxidation: Challenges in Food Systems*. AOCS Press, pp. 243–260.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-9830791-6-3.50010-2>
- Ojeda-Amador, R.M., Salvador, M.D., Gómez-Alonso, S., Fregapane, G., 2018. Characterization of virgin walnut oils and their residual cakes produced from different varieties. *Food Res. Int.* 108, 396–404. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.03.066>
- Oomah, B.D., Busson, M., Godfrey, D. V, Drover, J.C., 2002. Characteristics of hemp (*Cannabis sativa* L.) seed oil. *Food Chem.* 76, 33–43. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00245-x](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00245-x)
- Oomah, B.D., Kenaschuk, E.O., Mazza, G., 1997. Tocopherols in Flaxseed. *J. Agric. Food Chem.* 45, 2076–2080. <https://doi.org/10.1021/jf960735g>
- Panseri, S., Soncin, S., Chiesa, L.M., Biondo, P.A., 2011. A headspace solid-phase microextraction gas-chromatographic mass-spectrometric method (HS-SPME – GC/MS) to quantify hexanal in butter during storage as marker of lipid oxidation. *Food Chem.* 127, 886–889. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.150>
- Paquette, G., Kupranycz, D.B., van de Voort, F.R., 1985. The Mechanisms of Lipid Autoxidation I. Primary Oxidation Products. *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.* 18, 112–118. [https://doi.org/10.1016/S0315-5463\(85\)71767-1](https://doi.org/10.1016/S0315-5463(85)71767-1)
- Parker, T.D., Adams, D.A., Zhou, K., Harris, M., Yu, L., 2003. Fatty Acid Composition and Oxidative Stability of Cold-pressed Edible Seed Oils. *J. Sci.* 68, 1240–1243. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2003.tb09632.x>
- Pignitter, M., Dumhart, B., Gartner, S., Jirsa, F., Steiger, G., Kraemer, K., Somoza, V., 2014. Vitamin A is Rapidly Degraded in Retinyl Palmitate-Fortified Soybean Oil Stored under Household Conditions. *J. Agric. Food Chem.* 62, 7559–7566. <https://doi.org/10.1021/jf502109j>
- Pignitter, M., Somoza, V., 2012. Critical Evaluation of Methods for the Measurement of Oxidative Rancidity in Vegetable Oils. *J. Food Drug Anal.* 20, 772–777. <https://doi.org/10.6227/jfda.2012200305>
- Player, M.E., Kim, H.J., Lee, H.O., Min, D.B., 2006. Stability of α -, γ -, or δ -Tocopherol during Soybean Oil Oxidation. *J. Food Sci.* 71, 456–460. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2006.00153.x>

- Potočník, T., Cizej, M.R., Košir, I.J., 2018. Influence of seed roasting on pumpkin seed oil tocopherols , phenolics and antiradical activity. *J. Food Compos. Anal.* 69, 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2018.01.020>
- Prescha, A., Grajzer, M., Dedyk, M., Grajeta, H., 2014. The Antioxidant Activity and Oxidative Stability of Cold-Pressed Oils. *Am. Oil Chem. Soc.* 91, 1291–1301. <https://doi.org/10.1007/s11746-014-2479-1>
- Ribeiro, P.P.C., Silva, D.M. de L. e, Assis, C.F. de, Correia, R.T.P., Damasceno, K.S.F. da S.C., 2017. Bioactive properties of faveleira (*Cnidocolus quercifolius*) seeds , oil and press cake obtained during oilseed processing. *PLoS One* 12, 1–12. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0183935>
- Robertson, G.L., 2012. Vegetable Oils, in: Robertson, G.L. (Ed.), *Food Packaging: Principles and Practice*. CRC Press, New York, pp. 503–505.
- Rombaut, N., Savoie, R., Thomasset, B., Castello, J., Van Hecke, E., Lanoisellé, J.-L., 2015. Optimization of oil yield and oil total phenolic content during grape seed cold screw pressing. *Ind. Crop. Prod.* 63, 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.10.001>
- Sacchi, R., Savarese, M., Del Regno, A., Paduano, A., Terminiello, R., Ambrosino, M.L., 2008. Shelf Life of Vegetable Oils Bottled in Different Scavenging Polyethyleneterephthalate (PET) Containers. *Packag. Technol. Sci.* 21, 269–277. <https://doi.org/10.1002/pts.801>
- Savoie, R., Lanoisellé, J.-L., Vorobiev, E., 2012. Mechanical Continuous Oil Expression from Oilseeds: A Review. *Food Bioprocess Technol.* 6, 1–16. <https://doi.org/10.1007/s11947-012-0947-x>
- Schaich, K.M., Shahidi, F., Zhong, Y., Eskin, N.A.M., 2013. Lipid Oxidation, in: Eskin, N.A.M. (Ed.), *Biochemistry of Foods*. pp. 419–478.
- Schlesier, K., Harwat, M., Böhm, V., Bitsch, R., 2002. Assessment of Antioxidant Activity by Using Different In Vitro Methods. *Free Radic. Res.* 36, 177–187. <https://doi.org/10.1080/10715760290006411>
- Shahidi, F., 2015. Antioxidants: principles and applications, in: Shahidi, F. (Ed.), *Handbook of Antioxidants for Food Preservation*. Elsevier Ltd, pp. 1–14. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-089-7.00001-4>

- Shahidi, F., 2001. Headspace Volatile Aldehydes as Indicators of Lipid Oxidation in Foods, in: Rouseff, R.L., Cadwallader, K.R. (Eds.), *Headspace Analysis of Food and Flavors: Theory and Practice*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, pp. 113–123. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1247-9_9
- Shahidi, F., 2000. Antioxidants in food and food antioxidants. *Nahrung/Food* 44, 158–163. [https://doi.org/10.1002/1521-3803\(20000501\)44:3<158::AID-FOOD158>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1521-3803(20000501)44:3<158::AID-FOOD158>3.0.CO;2-L)
- Shahidi, F., Janitha, P.K., Wanasundara, P.D., 2009. Phenolic Antioxidants. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 32, 67–103. <https://doi.org/10.1080/10408399209527581>
- Shahidi, F., Zhong, Y., 2011. Revisiting the Polar Paradox Theory : A Critical Overview. *J. Agric. Food Chem.* 59, 3499–3504. <https://doi.org/10.1021/jf104750m>
- Shahidi, F., Zhong, Y., 2010. Lipid oxidation and improving the oxidative stability. *Chem. Soc. Rev.* 39, 4067–4079. <https://doi.org/10.1039/b922183m>
- Shahidi, F., Zhong, Y., 2005. Lipid Oxidation: Measurement Methods, in: Shahidi, F. (Ed.), *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, pp. 357–385.
- Siger, A., Michalak, M., 2015. The long-term storage of cold-pressed oil from roasted rapeseed : Effects on antioxidant activity and levels of canolol and tocopherols. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 118, 1030–1041. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201500183>
- Siger, A., Nogala-Kalucka, M., Lampart-Szczapa, E., 2008. The Content and Antioxidant Activity of Phenolic Compounds in Cold-Pressed Plant Oils. *J. Food Lipids* 15, 137–149. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4522.2007.00107.x>
- Slatnar, A., Mikulic-Petkovsek, M., Stampar, F., Veberic, R., Solar, A., 2014. HPLC-MS identification and quantification of phenolic compounds in hazelnut kernels , oil and bagasse pellets. *Food Res. Int.* 64, 783–789. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.08.009>
- Smeriglio, A., Galati, E.M., Monforte, M.T., Lanuzza, F., Angelo, V.D., Circosta, C., 2016. Polyphenolic Compounds and Antioxidant Activity of Cold-Pressed Seed Oil from Finola Cultivar of Cannabis sativa L . *Phyther. Res.* 30, 1298–1307. <https://doi.org/10.1002/ptr.5623>
- Sreeramulu, D., Raghunath, M., 2011. Antioxidant and Phenolic Content of Nuts , Oil Seeds , Milk

- and Milk Products Commonly Consumed in India. *Food Nutr. Sci.* 2, 422–427. <https://doi.org/10.4236/fns.2011.25059>
- Teh, S.-S., Bekhit, A.E.-D., Birch, J., 2014. Antioxidative Polyphenols from Defatted Oilseed Cakes: Effect of Solvents. *Antioxidants* 3, 67–80. <https://doi.org/10.3390/antiox3010067>
- Teh, S.-S., Birch, J., 2013. Physicochemical and quality characteristics of cold-pressed hemp , flax and canola seed oils. *J. Food Compos. Anal.* 30, 26–31. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2013.01.004>
- Terpinc, P., Polak, T., Makuc, D., Poklar Ulrih, N., Abramovic, H., 2012. The occurrence and characterisation of phenolic compounds in *Camelina sativa* seed , cake and oil. *Food Chem.* 131, 580–589. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.09.033>
- Tsao, R., 2010. Chemistry and Biochemistry of Dietary Polyphenols. *Nutrients* 2, 1231–1246. <https://doi.org/10.3390/nu2121231>
- Vujasinovic, V., Djilas, S., Dimic, E., Basic, Z., Radocaj, O., 2012. The effect of roasting on the chemical composition and oxidative stability of pumpkin oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 114, 568–574. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201100158>
- Wagner, K., Isnardy, B., Elmadfa, I., 2004. γ - and δ -tocopherols are more effective than α -tocopherol on the autoxidation of a 10 % rapeseed oil triacylglycerol-in-water emulsion with and without a radical initiator. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 106, 44–51. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200300885>
- Wang, T., Hammond, E.G., 2010. Lipoxygenase and lipid oxidation in foods, in: Decker, E.A., Elias, R.J., McClements, D.J. (Eds.), *Oxidation in Foods and Beverages and Antioxidant Applications*. Woodhead Publishing Limited, pp. 105–121. <https://doi.org/10.1533/9780857090447.1.105>
- Wheeler, D.H., 1932. Peroxide Formation as a Measure Of Autoxidative Deterioration. *Oil Soap* 9, 89–97. <https://doi.org/10.1007/BF02553782>
- Wijesundera, C., Ceccato, C., Fagan, P., Shen, Z., 2008. Seed roasting improves the oxidative stability of canola (*B . napus*) and mustard (*B . juncea*) seed oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110, 360–367. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200700214>
- Wroniak, M., Reękas, A., 2016. Nutritional value of cold-pressed rapeseed oil during long term

storage as influenced by the type of packaging material , exposure to light & oxygen and storage temperature. *J. Food Sci. Technol.* 53, 1338–1347. <https://doi.org/10.1007/s13197-015-2082-y>

Yanishlieva, N. V, Marinova, E., Pokorny, J., 2006. Natural antioxidants from herbs and spices. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 108, 776–793. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200600127>

Yanishlieva, N. V, Marinova, E.M., 2001. Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 103, 752–767.

Zamora, R., Hidalgo, F.J., 2016. The triple defensive barrier of phenolic compounds against the lipid oxidation-induced damage in food products. *Trends Food Sci. Technol.* 54, 165–174. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.06.006>

Zhang, Z.-S., Wang, L.-J., Li, D., Li, S.-J., Özkan, N., 2017. Characteristics of Flaxseed Oil from Two Different Flax Plants. *Int. J. Food Prop.* 14, 1286–1296. <https://doi.org/10.1080/10942911003650296>

Zoecklein, B.W., Fugelsang, K.C., Gump, B.H., Nury, F.S., 1999. *Wine Analysis and Production*. Springer Science+Business Media, New York.

11 Anhang

Tabelle 12: α -, γ - und δ -Tocopherol [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] in Leinsaat

Sorte	α -Tocopherol	γ -Tocopherol	δ -Tocopherol
Poysbrunn 2016	62,6	319,3	8,0
	65,5	313,1	5,8
	58,9	273,5	4,5
	61,6	330,7	6,0
	64,4	333,4	8,8
	64,6	338,6	9,8
	66,1	335,9	8,0
	68,1	355,5	6,8
Poysbrunn 2017	64,5	273,5	10,8
	65,5	277,1	4,9
	65,9	314,0	9,7
	69,3	339,2	9,9
	66,4	270,2	7,8
	67,7	288,5	13,0
	66,4	295,5	4,2
	67,6	281,9	4,9
MW	65,3	308,8	7,7
Median	65,7	313,5	7,9
SD	2,6	28,6	2,5

Tabelle 13: α -, γ - und δ -Tocopherol [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] in Leinpresskuchen

	α -Tocopherol	γ -Tocopherol	δ -Tocopherol
Poysbrunn 2016	132,6	313,5	74,7
	132,9	310,2	19,4
	133,9	306,1	18,6
	138,1	314,0	12,0
	139,6	323,1	14,1
	146,0	335,9	16,7
	141,3	328,5	12,1
	142,5	334,2	21,3
Poysbrunn 2017	95,6	225,7	32,5
	104,2	275,7	40,3
	104,5	275,5	29,9
	107,2	273,1	20,9
	104,4	258,4	26,0
	106,9	255,2	32,7
	105,2	254,1	18,7
	106,9	256,0	37,0
MW	121,4	289,9	26,7
Median	119,9	290,9	21,1
SD	18,1	34,6	15,5

Tabelle 14: α -, γ - und δ -Tocopherol [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] in Leinöl

	α -Tocopherol	γ -Tocopherol	δ -Tocopherol
Poysbrunn 2016	n.a.	613,0	15,3
	81,6	560,3	9,4
	n.a.	515,0	7,8
	85,9	586,3	6,9
	83,2	601,4	13,6
	81,5	567,4	10,3
	n.a.	565,8	6,3
	91,2	575,6	5,3
Poysbrunn 2017	94,9	622,0	13,5
	93,9	583,8	9,0
	96,7	568,4	6,9
	96,3	580,0	8,1
	87,1	479,9	9,3
	86,9	462,5	6,2
	95,9	567,1	9,7
	94,8	561,5	8,7
MW	90,0	563,1	9,1
Median	91,2	567,9	8,8
SD	5,8	43,4	2,9

Tabelle 15: Gesamttocopherole [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] in Leinsaat, Leinpresskuchen und Leinöl

Sorte	Leinsaat	Leinpresskuchen	Leinöl
Poysbrunn 2016	389,9	497,6	628,3
	384,4	493,8	651,2
	336,9	487,7	522,8
	398,3	498,5	679,1
	406,6	512,4	698,1
	413,0	527,5	659,1
	410,0	519,7	572,1
	430,4	529,3	672,1
Poysbrunn 2017	348,7	387,4	730,4
	347,6	444,6	686,7
	389,6	444,4	672,0
	418,4	450,7	684,4
	344,4	414,4	576,3
	369,2	414,6	555,6
	366,0	410,4	672,8
	354,5	411,3	665,0
MW	381,7	465,3	645,4
SD	29,8	48,2	58,1

Tabelle 16: α -, γ - und δ -Tocopherol [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] in Hanfsaat

Sorte	α -Tocopherol	γ -Tocopherol	δ -Tocopherol
Straning 2016	126,9	614,0	33,7
	122,7	584,0	34,5
	108,2	582,2	35,4
	102,4	542,1	34,8
	103,8	513,0	30,2
	115,0	535,5	31,6
	122,0	624,4	35,1
	120,8	612,4	38,5
Drasenhofen 2016	103,8	504,1	30,1
	110,9	532,0	30,9
	120,0	628,8	38,6
	127,2	601,7	32,5
	116,2	557,5	31,8
	118,9	547,6	30,2
	126,6	658,0	36,3
	124,4	625,6	37,2
MW	116,9	578,9	33,8
Median	119,4	583,1	34,1
SD	8,6	46,7	2,9

Tabelle 17: α -, γ - und δ -Tocopherol [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] in Hanfpresskuchen

Sorte	α -Tocopherol	γ -Tocopherol	δ -Tocopherol
Straning 2016	342,1	355,6	51,5
	343,7	352,0	50,6
	292,9	317,2	47,7
	303,3	324,3	46,4
	335,2	341,5	49,7
	319,6	348,2	45,6
	314,7	331,6	49,9
	311,3	326,3	52,5
Drasenhofen 2016	738,6	486,1	66,2
	755,7	490,6	64,7
	761,8	486,5	64,4
	796,8	525,1	70,4
	526,8	355,3	51,6
	535,9	364,1	52,4
	541,5	361,7	51,1
	549,9	379,3	48,4
MW	485,6	384,1	53,9
Median	435,2	355,4	51,3
SD	190,2	69,7	14,4

Tabelle 18: α -, γ - und δ -Tocopherol [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] in Hanföl

Sorte	α -Tocopherol	γ -Tocopherol	δ -Tocopherol	
Straning 2016	164,65	1023,1	61,0	
	184,70	1016,4	62,4	
	160,74	988,7	57,3	
	167,83	981,4	53,6	
		906,7	44,9	
	149,92	866,0	51,7	
	156,92	1099,7	55,1	
	128,33	1075,1	53,5	
	Drasenhofen 2016	173,27	1183,0	62,0
		198,53	1164,7	56,7
164,25		1288,7	55,6	
167,29		1159,2	57,1	
372,96		1069,6	57,8	
216,60		1097,7	49,9	
147,68		1131,2	50,4	
152,28		1118,6	54,3	
MW		180,4	1073,1	55,2
Median	164,7	1086,4	55,4	
SD	57,4	107,4	4,7	

Tabelle 19: Gesamttocopherole [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] in Hanfsaat, Hanfpresskuchen und Hanföl

Sorte	Hanfsaat	Hanfpresskuchen	Hanföl	
Straning 2016	774,6	726,7	1221,9	
	741,2	695,7	1233,4	
	725,9	662,1	1180,5	
	679,2	681,9	1175,4	
	647,0	727,5	951,6	
	682,2	685,3	1043,2	
	781,5	674,2	1286,2	
	771,7	664,4	1236,0	
	Drasenhofen 2016	638,0	1243,9	1390,1
		673,8	1268,0	1387,6
787,4		1278,1	1481,8	
761,5		1354,6	1356,3	
705,5		905,1	1439,6	
696,7		928,5	1328,8	
820,9		925,1	1305,2	
787,2		955,0	1300,4	
MW	729,6	898,5	1269,9	
Median	733,6	816,3	1293,3	
SD	56,2	253,8	139,0	

Tabelle 20: α -, γ - und δ -Tocopherol [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] in Distelsaat

Sorte	α -Tocopherol	γ -Tocopherol	δ -Tocopherol
Straning 2016	959,5	63,5	n.a.
	1049,5	64,6	n.a.
	1118,7	66,3	7,8
	1245,9	87,2	5,0
	1201,3	66,6	6,2
	1164,4	66,4	5,7
	1105,0	65,8	n.a.
	1211,9	67,0	4,4
Straning 2017	983,8	64,9	n.a.
	1206,4	67,3	n.a.
	1194,7	66,1	4,8
	1175,7	65,2	4,4
	1251,3	65,7	n.a.
	1208,7	66,7	n.a.
	1202,6	65,8	4,8
	1204,0	65,9	4,8
MW	1155,2	67,2	5,3
Median	1198,0	66,0	4,8
SD	88,6	5,4	1,1

Tabelle 21: α -, γ - und δ -Tocopherol [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] in Distelpresskuchen

Sorte	α -Tocopherol	γ -Tocopherol	δ -Tocopherol
Straning 2016	2929,6	164,6	29,1
	2982,9	166,4	n.a.
	2647,4	166,1	52,0
	3134,0	166,2	54,3
	2917,8	166,3	50,7
	2964,2	164,5	17,6
	2776,1	165,4	27,9
	2705,5	166,2	26,8
Straning 2017	1858,3	160,7	19,3
	1930,1	161,3	21,6
	2145,2	161,7	29,9
	2085,8	161,7	32,7
	2019,3	164,4	23,0
	1972,5	163,7	28,5
	2076,3	163,7	21,9
	2060,9	163,7	25,8
MW	2450,4	164,2	30,7
Median	2396,3	164,4	27,9
SD	463,8	1,9	12,0

Tabelle 22: α -, γ - und δ -Tocopherol [$\mu\text{g/ml}$ Öl] in Distelöl

Sorte	α -Tocopherol	γ -Tocopherol	δ -Tocopherol
Straning 2016	2001,2	60,1	13,5
	1896,3	50,6	12,4
	n.a.	n.a.	n.a.
	1888,0	49,7	12,6
	1900,4	67,9	13,4
	1900,4	67,9	13,4
	2022,1	72,7	11,6
	1971,1	64,7	11,4
Straning 2017	2017,1	63,5	n.a.
	1994,6	61,9	12,5
	1933,9	58,0	9,0
	1913,1	59,5	n.a.
	1938,1	60,0	9,0
	1957,3	62,9	7,7
	1828,9	56,1	8,2
	1828,9	56,1	8,2
MW	1932,8	60,8	11,0
Median	1933,9	60,8	11,6
SD	61,6	6,3	2,23

Tabelle 23: Gesamttocopherole [$\mu\text{g/ml}$ Öl] in Distelsaat, Distelpresskuchen und Distelöl

Sorte	Distelsaat	Distelpresskuchen	Distelöl
Straning 2016	1023,0	3168,9	1628,6
	1114,1	3168,6	1536,4
	1192,7	2832,1	n.a.
	1338,1	3312,2	1529,3
	1274,1	3098,1	1558,0
	1236,4	3145,5	1558,0
	1170,8	2953,6	1655,5
	1283,2	2893,0	1607,7
Straning 2017	1048,7	2051,5	1630,8
	1273,6	2131,7	1624,2
	1265,6	2336,8	1569,7
	1245,3	2268,4	1546,0
	1317,0	2209,8	1574,9
	1275,4	2168,9	1591,4
	1273,2	2258,7	1485,3
	1274,7	2261,6	1485,3
MW	1225,4	2641,2	1572,1
Median	1269,4	2584,4	1569,7
SD	92,1	462,3	51,6

Tabelle 24: Polyphenolgehalt [mg GAE/100 g Saat] in Leinsaat, Leinpresskuchen und Leinöl

Sorte	Leinsaat	Leinpresskuchen	Leinöl	
Poysbrunn 2016	276,1	496,7	0,39	
	275,9	497,0	0,43	
	267,9	504,4	0,34	
	267,8	504,5	0,38	
	273,8	503,8	0,13	
	273,4	503,7	0,14	
	286,2	520,8	0,14	
	286,2	520,7	0,14	
	280,3	575,3		
	280,1	575,1		
	288,3	519,8		
	288,4	519,8		
	Poybrunn 2017	252,7	362,1	0,26
		252,5	362,1	0,25
257,0		478,3	0,38	
257,0		478,1	0,45	
255,4		488,6	0,28	
258,2		488,1	0,28	
246,4		491,4	0,19	
246,4		491,3	0,19	
269,2		448,7		
268,9		448,9		
275,2		513,7		
274,9	513,3			
MW	269,1	491,9	0,27	
Median	271,3	500,4	0,27	
SD	13,1	49,6	0,11	

Tabelle 25: Polyphenolgehalt [mg GAE/100 g Saat] in Hanfsaat, Hanfpresskuchen und Hanföl

Sorte	Hanfsaat	Hanfpresskuchen	Hanföl	
Straning 2016	144,1	249,8	0,35	
	144,1	249,8	0,50	
	143,3	258,7	0,23	
	143,3	258,5	0,24	
	137,7	266,8	0,29	
	137,9	266,5	0,68	
	135,2	264,3	0,74	
	135,3	264,8	0,90	
	146,8	268,9		
	146,7	269,1		
	150,1	276,7		
	150,2	277,1		
	Drasenhofen 2016	139,4	261,7	0,26
		139,5	261,7	0,27
140,6		262,7	0,25	
140,5		262,8	0,25	
152,7		253,9	0,31	
152,6		253,7	0,34	
144,5		271,4	0,36	
144,5		271,4	0,37	
151,5		265,8		
151,4		265,8		
153,5	266,4			
152,8	266,3			
MW	144,9	264,0	0,40	
Median	144,5	265,3	0,32	
SD	5,87	7,25	0,20	

Tabelle 26: Polyphenolgehalt [mg GAE/100 g Saat] in Distelsaat, Distelpresskuchen und Distelöl

Sorte	Distelsaat	Distelpresskuchen	Distelöl
Straning 2016	492,6	584,5	0,94
	493,1	584,4	0,94
	501,3	559,6	0,84
	501,2	559,7	0,83
	469,8	578,3	0,93
	473,1	578,6	0,94
	466,3	581,9	0,90
	466,6	582,3	0,92
	587,2	612,4	
	587,3	612,3	
	563,9	612,4	
	564,1	612,7	
Straning 2017	404,1	628,6	0,77
	404,1	628,1	0,77
	439,6	623,0	0,65
	439,3	623,4	0,64
	569,4	631,4	0,67
	569,6	631,9	0,68
	581,3	620,0	0,81
	581,7	620,2	0,82
	569,5	674,1	
	569,7	674,2	
	564,5	663,3	
	564,9	663,3	
MW	517,7	614,2	0,82
Median	532,6	616,4	0,82
SD	61,4	33,36	0,11

Tabelle 27: Peroxidzahl [mEq O₂/kg Öl] von Leinsaat, Leinpresskuchen und Leinöl

Sorte	Leinsaat	Leinpresskuchen	Leinöl
Poysbrunn 2016	1,60	0,80	7,13
	1,99	0,80	8,68
	1,59	1,99	7,92
	1,20	1,59	8,73
Poysbrunn 2017	1,60	1,20	7,54
	1,60	1,59	7,11
	1,20	1,20	7,60
	1,99	1,60	5,17
MW	1,59	1,35	7,49
SD	0,30	0,42	1,12

Tabelle 28: Peroxidzahl [mEq O₂/kg Öl] von Hanfsaat, Hanfpresskuchen und Hanföl

Sorte	Hanfsaat	Hanfpresskuchen	Hanföl
Straning 2016	1,60	1,20	8,71
	1,60	1,59	7,55
	1,60	2,00	7,95
	1,59	3,17	8,35
Drasenhofen 2016	1,60	2,00	7,20
	1,60	1,59	8,35
	2,00	1,99	8,33
	1,99	2,00	9,15
MW	1,70	1,94	8,20
SD	0,18	0,58	0,62

Tabelle 29: Peroxidzahl [mEq O₂/kg Öl] von Distelpresskuchen und Distelöl

Sorte	Distelpresskuchen	Distelöl
Staning 2016	0,79	3,59
	0,79	3,19
	1,20	2,77
	1,20	3,59
Straning 2017	2,39	1,99
	2,79	1,59
	3,59	1,58
	3,99	1,59
MW	2,09	2,49
SD	1,28	0,90

Tabelle 30: Hexanalgehalt [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] in Leinsaat, Leinpresskuchen und Leinöl

Sorte	Leinsaat	Leinpresskuchen	Leinöl
Poysbrunn 2016	0,155	0,174	0,419
	0,188	0,195	0,369
	0,217	0,182	0,397
	0,172	0,161	0,398
	0,224	0,222	
	0,162	0,250	
	0,199	0,370	
	0,163	0,164	
	0,158		
	0,171		
Poysbrunn 2017	0,301	0,182	0,249
	0,289	0,206	0,266
	0,309	0,198	0,280
	0,240	0,169	0,281
	0,220	0,220	
	0,267	0,267	
	0,248	0,234	
	0,308	0,236	
	0,263		
	0,218		
MW	0,224	0,214	0,332
Median	0,219	0,198	0,325
SD	0,053	0,052	0,070

Tabelle 31: Hexanalgehalt [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] von Hanfsaat, Hanfpresskuchen und Hanföl

Sorte	Hanfsaat	Hanfpresskuchen	Hanföl
Straning 2016	0,502	1,571	3,430
	0,382	1,942	3,367
	0,373	2,167	3,680
	0,415	2,122	3,757
	0,410	1,566	
	0,426	1,530	
	0,329	1,435	
	0,363	1,712	
	0,336		
	0,380		
Drasenhofen 2016	2,352	1,571	1,031
	1,986	1,942	1,064
	2,296	2,167	1,036
	2,122	2,122	0,814
	2,139	1,566	
	2,262	1,530	
	1,990	1,435	
	2,074	1,712	
	2,192		
	2,246		
MW	1,279	1,756	2,273
Median	1,244	1,641	2,216
SD	0,915	0,274	1,382

Tabelle 32: Hexanalgehalt [$\mu\text{g}/\text{ml}$ Öl] von Distelsaat, Distelpresskuchen und Distelöl

Sorte	Distelsaat	Distelpresskuchen	Distelöl
Staning 2016	0,224	0,436	4,614
	0,205	0,320	3,474
	0,202	0,399	3,145
	n.a.	0,351	2,500
	0,201	0,311	
	0,169	0,290	
	0,210	0,342	
	0,155	0,376	
	0,211		
	0,165		
Straning 2017	0,229	0,123	2,581
	0,258	0,278	2,581
	0,098	0,117	2,581
	0,150	0,295	2,581
	0,142	0,332	
	0,097	0,288	
	0,165	0,299	
	0,094	0,223	
	0,133		
0,104			
MW	0,169	0,299	3,007
Median	0,165	0,305	2,487
SD	0,049	0,086	0,737